Ueber deutsches Erdöl und dessen Destillate im Vergleiche mit den bekannteren Erdölsorten anderen Ursprunges.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 18. Juli 1902

von

Ludwig Eger

aus München.

KGL. BAYER. BIBL.

Würzburg.

C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.

1903.

Herrn

Heinrich Ashton

k. Regierungsrat

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Das andauernd grosse Interesse, welches dem Erdöle und seinen Destillationsprodukten nicht nur in technischer sondern auch in wissenschaftlicher Hinsicht seit mehreren Jahrzehnten entgegengebracht worden ist und fortwährend noch entgegen gebracht wird, veranlasst mich auch meine Beobachtungen, Untersuchungen und Erfahrungen auf diesem Gebiete niederzuschreiben.

Da gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die deutsche Erdölindustrie in soferne einen ungeahnten Aufschwung nahm, als die schon länger bekannten, jedoch wenig beachteten Petroleumquellen von Wietze bei Celle in Hannover durch Tiefergrabungen eine Ergiebigkeit von überraschend grosser Ausdehnung zeigten, lag ein allseits begründetes Interresse vor, die Eigenschaften dieses Oeles eingehender zu studieren und mit den bekannteren Erdölsorten des Auslandes in Vergleich zu ziehen.

Der Umstand, dass ich seit mehr als einem Decennium im Laboratorium der königl. bayrischen Staatseisenbahnen mit dieser Materie zu arbeiten hatte, machte es mir möglich nicht nur die Erdöle fast aller Provenienzen als solche, sondern auch die daraus gewonnenen Destillate bez. Residuen ihrem äusseren und inneren Wesen nach sowohl wissenschaftlich zu prüfen als auch an der Hand der praktischen Versuche im

Betriebe festzustellen, in wieweit die theoretischen Untersuchungsergebnisse sich mit den Erfahrungen in der Praxis deckten.

Was die Ausführung der Versuche anbelangt, so wäre zu bemerken, dass ich dieselben ohne fremde Beihülfe lediglich an der Hand der mir zur Verfügung gestandenen literarischen Hilfsmittel — unbeschadet meiner dienstlichen Obliegenheiten — im Laufe der Zeit durchgeführt habe und nur in zweifelhaften Fällen von in der Sache bewanderten Freunden, teils schriftlich, teils mündlich mir Rats erholte.

Die zur Untersuchung verwendeten Rohöle verschaffte ich mir entweder von dem Ursprungsorte selbst, oder es wurden mir dieselben von bewährten Handelsfirmen dieser Branche in bereitwillig liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

Allen denen, die mir direkt oder indirekt die Durchführung meiner Arbeiten erleichterten, möchte ich auch an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank zum Ausdruck bringen.

Die Erzeugnisse der Literatur, deren ich mich bei meinen Versuchen bediente, entstammten zum grössten Teile Fachzeitschriften wie:

Seidel's Jahrbuch;
Dingler's Polytechnisches Journal;
Annalen der Chemie und Pharmacie;
Berg- und Hüttenzeitung;
Deutsche Industriezeitung;
Journal für praktische Chemie;
Polytechnisches Centralbatt;
Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft;
Chemisches Centralblatt;
Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen;
Annalen der Chemie;

Zeitschrift des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses;
Chemikerzeitung und
Zeitschrift für angewandte Chemie;
daneben boten mir aber auch die Werke:
Technologie der Fette und Oele der Fossilien von *C. Schädler;*
Das Erdöl und seine Verwandten von *H. Höfer;*
Das Erdöl und seine Verarbeitung von *R. Veith;*
sowie die Naphtene von Wischin.
Die Untersuchung der Schmiermittel von *D. Holde* und Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von *G. Lunge* in vieler Hinsicht Aufschlüsse von schätzbarem Werte.

Spezieller Teil.

Eingehend auf die von mir einer hohen „Philosophischen Fakultät“ der Universität Würzburg zur geneigten Begutachtung in Vorlage gebrachten Abhandlung erlaube zu bemerken, dass dieselbe in zwei Abschnitte zerfällt; der eine Teil befasst sich neben den allgemeinen physikalischen Prüfungen mit den Ergebnissen, welche durch eingehend chemische Analyse gefunden worden sind und giebt nähere Aufschlüsse über die Art und das Wesen der Untersuchungs-Methoden; in dem zweiten Teile ist an der Hand der Versuchsergebnisse erörtert, in wieweit dieselben über die Constitution und den Charakter der einzelnen Oele Aufschluss geben und welche theoretischen oder auch praktischen Schlussfolgerungen daraus gezogen werden können.

Die physikalischen Prüfungen erstreckten sich auf die Bestimmung des äusseren Ansehens und des Geruches, auf die Ermittlung des spec. Gewichtes und der Viscosität, endlich auf die Feststellung der Siedegrenze und des Flammpunktes.

Dass äussere Ansehen wurde bestimmt in einem 40 mm weiten Cylinder aus farblosem Glase bei auf- bez. durchfallendem Lichte.

Der Geruch ist durch Erwärmen einer Probe von 200 ccm auf + 50° C festgestellt worden.

Das spec. Gewicht wurde sowohl mittelst amtlich geaichter Thermo-Aräometer, gemäss den Anleitungen,

welche im Jahre 1892 von der kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission herausgegeben worden sind, als auch durch Wägen im Picnometer bei + 15° C, bezogen auf Wasser von + 4° C, bestimmt.

Zur Ermittlung der Viscosität diente ein Engler'sches Viscosimeter, dessen Auslaufspitze 20 mm lang war und 2,9 mm im Durchmesser hatte.

Um festzustellen, wann ein Oel zu sieden beginnt, wurde dasselbe in einem mit Thermometer versehenen Fraktionskolben in der Weise erhitzt, dass die Temperatur in einer Minute 3—4° C stieg; der Moment, bei welchem sich an dem länglichen Quecksilberbehälter des Thermometers soviel Gas condensiert hatte, dass der erste Tropfen abfallen konnte, wurde als Siedebeginn notiert.

Die Bestimmung des Flammpunktes ergab insoferne keine einwaudfreien Resultate als die meisten Oele, besonders wenn sie frisch geschöpft und entsprechend gut verkorkt waren, infolge der noch vorhandenen Gase beim Berühren mit dem Zündflämmchen direkt Feuererscheinungen gaben und weiterbrannten. Um einigermassen vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde die für die Ermittlung des Flammpunktes bestimmte Probe 6 Stunden lang an einem mässig warmen Orte (bei 12 — 15° C) aufgestellt, von Stunde zu Stunde geschüttelt, hierauf auf + 4° C abgekühlt und dann die Temperatur, bei welcher sich die ersten entflammbaren Dämpfe zeigten, beobachtet.

Der Brennpunkt lag bei allen Oelen nur um wenige Grade höher als der Flammpunkt; es wurde deshalb von einer genauen Ermittlung desselben Abstand genommen.

Was die chemische Prüfung anbelangt, so erstreckte sich dieselbe zuerst darauf, die das Oel ver-

unreinigenden Stoffe wie Wasser, mechanische Verunreinigungen, Asphalt und Pech nachzuweisen und Beimengungen von Paraffin zu ermitteln. Des weiteren wurde durch die chemische Untersuchung nicht nur die Elementarzusammensetzung der Erdöle bestimmt, sondern teilweise auch festgestellt, von welcher Art und Zusammensetzung die in denselben bez. in deren Destillaten vorhandenen chemischen Verbindungen sind.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden die Gewichtsverluste einer nicht entwässerten und einer durch Schütteln mit Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren entwässerten Probe des Oeles beim Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Schaumes ermittelt. Aus der Differenz dieser Gewichtsverluste liess sich der Procentgehalt an Wasser berechnen. Um beim Wägen Fehlerquellen durch Benzinverlust hintanzuhalten, erschien es zweckmässig die Oelproben nicht in offenen Glasschalen abzuwiegen, sondern das Gewicht in der Weise festzustellen, dass die Proben aus verschliessbaren Wägegläschen entnommen werden, in deren Hals kleine Pipetten eingeschliffen sind. Auf diese Weise wird es möglich, die Menge der angewandten Substanz volumetrisch und wenn nötig auch gewichtsanalytisch festzustellen. *Skizze I.*

Zur Ermittlung der in einem Rohöle vorhandenen mechanischen Verunreinigungen wurden 10 gr. des gut geschüttelten Oeles mit 300 ccm Benzol verrührt und nach 12 stündigem Stehen an einer vor direktem Sonnenlicht geschützten Stelle durch ein genau gewogenes Filter filtriert. Nach entsprechendem Auswaschen und Trocknen bei 105° C fand ich durch Wägung bis zur Gewichtsconstanz die Menge der zurückgebliebenen mechanischen Verunreinigungen.

Um sich zu vergewissern, ob und inwieweit ein Rohöl Asphalt in suspendiertem oder gelöstem Zustande enthält, wurden 10 ccm Oel in einem Literkolben von farblosem Glase mit 400 ccm Benzin von 0,70 spec. Gewicht tüchtig geschüttelt; nach 24 stündigem Stehen an einem dunklen Orte wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit gleichartigem Benzin solange nachgespült bez. ausgewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr zeigte; der Rückstand wurde durch heisses Benzol gelöst, diese Lösung durch Destillation von der Hauptmenge des Benzols befreit, in eine tarirte Glasschale gespült, und nach Verdampfung des Benzolrestes und Trocknen bei 100° C gewogen. Der Rückstand gab direkt den Gehalt an Asphalt.

Um die Menge des Asphaltpeches bez. des Peches für sich zu ermitteln, wurden 2 gr. Oel mit 40 ccm eines Gemisches von 4 Teilen Alkohol auf 3 Teilen Aether in eine gut verschliessbare Stöpselflasche gebracht. Nach 48 stündigem Stehen wurde die Lösung durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser gegeben und Stöpselflasche sowie Filter wurden mit dem Alkohol-Äthergemische solange ausgewaschen, bis 1 Probe des Filtrates keinen öligen Rückstand mehr hinterliess. Der auf dem Filter befindliche Pechniederschlag, sowie alle Gefässe, in welchen die Lösung vor dem Filtrieren gewesen, wurden mit 70 — 80 ccm heissem Benzol behandelt und das gelöste Pech in eine tarirte Glasschale gebracht. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Trocknen in dem Luftbade bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz liess sich durch einfaches Wägen die Menge des vorhandenen Peches ermitteln und berechnen.

Für die Bestimmung des Paraffingehaltes wurden zuerst von 100 gr. Rohöl in einer tubulierten Retorte alle bis 300° C übergehenden Teile so rasch als möglich

wegdestilliert; sodann wurde aus dem gewogenen Rückstande alles noch vorhandene Oel bis zur vollständigen Verkokung übergetrieben und durch Wiederwägung der Vorlage das Gesamtgewicht der überdestillierten schweren Oele bestimmt. Das darin enthaltene Paraffin ermittelte ich nun auf folgende Weise (siehe *Skizze II*): 10 gr. des Oeles wurden bei Zimmerwärme in einem Gemenge von 1 Teil absolutem Alkohol und einem Teil Schwefeläther vollkommen klar gelöst. Unter beständigem Abkühlen bis auf — 20° C wurde sodann noch soviel Alkohol-Äther unter ständigem Umrühren zugegeben bis Oeltröpfchen sich nicht mehr abschieden, sondern nur noch Flocken von Paraffin sichtbar waren. Diese wurden auf ein bis auf — 21° C abgekühltes Filter von 10 cm Durchmesser unter Absaugen der ätherisch-alkoholischen Lösung gebracht, von etwa noch anhaftendem Oele durch Nachwaschen mit entsprechend gekühltem Alkohol-Aether befreit und dann mit heissem reinsten Benzol in eine genau gewogene Glasschale gespült. Nach Verdampfen des Benzols auf dem Wasserbade wurde der Rückstand im Luftbade bei 105° C getrocknet und nach entsprechender Abkühlung im Exsiccator das zurückbleibende Paraffin gewogen. Wird das Auswaschen des abgeschiedenen Paraffins nur solange fortgesetzt bis 10 ccm des Filtrates nach dem Verdampfen des Alkohol-Aethers gerade bei Zimmerwärme keinen Rückstand mehr hinterlassen und darauf geachtet, dass die Kältetemperatur höchstens Schwankungen bis zu 2° zeigt, so werden durch vorstehend beschriebene Methode zwar keine absolut einwandfreien Resultate erhalten, immerhin aber geben dieselben wie die bei der früher beschriebenen Asphalt- bez. Pechbestimmung erhaltenen Zahlen für vergleichende Untersuchungen relativ wertvolle Anhaltspunkte.

Uebergehend auf den zweiten Teil der chemischen Untersuchung wurden die Rohöle unter Beachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln der Elementaranalyse und zwar in der Weise unterworfen, dass ich 10 gr. des Oeles mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannte und aus der erhaltenen Menge Kohlensäure bez. Wasser den Gehalt an Kohlen- bez. Wasserstoff berechnete.

Die Menge etwa noch vorhandenen Stickstoffes wurde nach der Mehode von *Kjeldahl* so ermittelt, dass ich in einem Kochkölbchen zu 10 gr. Oel 0,1 gr. gepulvertes Kupferoxyd, 5 Tropfen einer Platinchloridlösung (mit 0,04 gr. Platin in einem ccm) und dann 25 ccm von einer Schwefelsäure gab, welche erhalten wurde, wenn man in 1 Liter conc. Schwefelsäure — vom specifischem Gewicht 1,84 — 200 gr. Phosphorsäure-Anhydrid eintrug. Um Ueberschäumen zu verhüten, wurde noch ein Stückchen Paraffin von ca. 2 gr. zugesetzt. War durch anfangs schwächeres, später stärkeres Erhitzen bis zum Sieden aller vorhandener Stickstoff in schwefelsaures Ammoniak übergeführt, so wurde nach dem Erkalten der Gesamtinhalt des Versuchskölbchens durch 200 ccm Wasser in einen Destillationskolben von 500 ccm Inhalt gespült. Nach Zusatz von 100 ccm Natronlauge von 1,29 spec. Gew. wurde das gebildetete Ammoniak abdestillirt, in 30 cc. titrirter Schwefelsäure aufgefangen und mit 50 ccm $^1/_{20}$ Normal-Baritwasser oder $^1{}_{10}$ Normal-Natronlauge und Rosolsäure als Indicator zurücktitriert.

Zum Vergleiche wurden nach der Methode von *Dumas* ebenfalls Stickstoffbestimmungen vorgenommen; dieselben ergaben zwar weniger verlässige und übereinstimmende Resultate wie die vorbeschriebene massanalytische Prüfung, doch erhielt man immerhin besonders für vergleichende Untersuchungen brauchbare

Resultate. Die Bestimmung erfolgte in der Weise, dass 5 gr. Oel in einer Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd verbrannt und die entstandenen Stickoxyde durch eine glühende Kupferspirale zu Stickstoff reduziert wurden. Vor Beginn der Verbrennung war die Luft aus dem Apparate — durch Erhitzen einer am hinteren Ende der Verbrennungsröhre befindlichen Schichte von doppeltkohlensaurem Natron bez. die dadurch verursachte Entwicklung von Kohlensäure — ausgetrieben worden. Der beim Verbrennen entwickelte Stickstoff wurde in einem Apparate nach *Schiff* aufgefangen und gemessen. Aus dem Gasvolumen — umgerechnet auf 0^0 C und 760 mm Barometerstand -- liess sich dann das Gewicht des gefundenen Stickstoffes berechnen.

Der Gehalt an Schwefel ist für die Verarbeitung der Erdöle in soferne von Bedeutung, als grössere Mengen davon die für Leuchtzwecke bestimmten Destillate hinsichtlich Brennfähigkeit und Leuchtkraft ungünstig beeinflussen. Es erschien somit nicht angezeigt, den Gehalt an Schwefel zu vernachlässigen und wurde deshalb wenigstens qualitativ darauf geprüft.

Zeigten sich hierbei beachtenswerte Mengen, so wurde auch die quantitative Analyse durchgeführt.

Qualitativ prüfte ich in der Weise auf Schwefel, dass 2 gr. Oel mit einem kleinen Stückchen Natrium in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase solange erhitzt wurden bis ein vollständiges Verglühen der ganzen Masse eingetreten war. Der Glührückstand, welcher etwa vorhandenen Schwefel als Schwefelnatrium enthält, giebt in wässeriger Lösung nach Versetzen mit Natriumnitroprussid in der Kälte purpurne violette Färbung. (Dieser Glührückstand kann auch zur qualitativen Prüfung auf Stickstoff verwendet werden, indem sich bei Gegenwart von Stickstoff durch das Behandeln mit

Natrium — Natriumcyanid gebildet hat. Wird der wässerige Auszug des Glührückstandes nach Zusatz einiger Tropfen Eisenoxydul-oxydlösung 2 Minuten lang gekocht, so bildet sich Ferrocyannatrium; wird sodann mit Salzsäure angesäuert, so löst sich das ausgefallene Eisenoxyd bez. Eisenoxydul und entsteht durch Wechselwirkung von Ferrocyanwasserstoff und Eisenchlorid ein Niederschlag von Eisencyanürcyanid [Berliner Blau]).

Die quantitative Ermittlung des Schwefels geschieht am besten in der Weise, dass nach Carius[1]) 0,5 gr. Oel in eine Röhre von schwerschmelzbarem Glase gebracht werden und nachher diese Röhre nach obenhin zu einer schmalen Oeffnung ausgezogen wird.

Nach dem Erkalten liess ich mittelst eines feinen Trichters 3 ccm reine conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 zufliessen, entfernte den Trichter und schmolz die Röhre nunmehr so zu, dass sie in eine capillare Spitze auslief, Nach genügendem Vermischen des Oeles mit Salpetersäure wurde 3 Stunden lang auf eine Temperatur bis zu 250° C erhitzt. War die Röhre nebst Inhalt erkaltet, sind sodann alle Gase aus der Röhre entfernt und erschien die organische Substanz vollkommen oxydirt d. h. sämtlicher Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt, so wurde in die geöffnete Röhre kaltes Wasser bis zum Aufhören der Stickoxydgasentwicklung gebracht, die in eine Porzellanschale gespülte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und die Schwefelsäure als schwefelsaures Barium gefällt.

In neuerer Zeit findet für die Bestimmung des Schwefels — speziell in den Destillaten des Erdöles, welche Leuchtzwecken dienen, — eine Methode von Engler[2]) Anwendung, welche darauf beruht, dass 100 cc

[1]) Ann. 118—11 und 136—129.
[2]) Chem. Zeitung 1896—97.

von dem Oel in einer kleinen Lampe verbrannt, die Verbrennungsgase abgesaugt und in 25 ccm einer Pottaschelösung, welche mit Brom bis zur schwachen Gelbfärbung zersetzt und durch Durchleiten von Luft wieder entfärbt ist, absorbiert werden.

War die Pottasche-Lösung schwefelfrei und alle schweflige Säure aus den Verbrennungsgasen zu Schwefelsäure oxydiert, so konnte durch Fällen derselben mittelst Bariumchlorid aus dem erhaltenen Bariumsulfat die Menge des vorhandenen Schwefels berechnet werden, wenn durch wiederholtes Wägen des Oelbehälters der Oelverbrauch festgestellt war. Wurde bei diesem Versuche darauf geachtet, dass immer mit entsprechend reiner Luft gearbeitet wird und dieselbe gerade so saugt, dass das Oel beim Brennen nicht russen kann, so ergiebt die vorbeschriebene Methode sehr brauchbare Resultate. Nur nimmt der Versuch ziemlich viel Zeit in Anspruch, da die Verbrennung zur entsprechenden Erzeugung des Gases nur langsam stattfinden darf und doch mindestens 25 gr. Oel (bei schwefelarmem Oele bis zu 50 gr.) verbrennen sollten. *Skizze III.*

Entgegen dem sonst üblichen Verfahren, den Gehalt an Sauerstoff aus dem Verluste zu berechnen, versuchte ich denselben direkt zu ermitteln und bediente mich dabei des *Strohmeyer*schen Verfahrens.[1])

Dasselbe beruht auf der Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten metallischen Kupfers bez. Kupferoxyduls und wurde hierbei gegenüber der von *Baumhauer* empfohlenen Methode, welche mit trockenem, jodsaurem Silberoxyd arbeitet, die Ermittlung des Sauerstoffes nicht mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden, sondern mit einem speziell hiefür gewogenen Quantum des Oeles vorgenommen.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 117—247.

Abgesehen davon, dass diese Methode sehr umständlich und zeitraubend ist und nur bei peinlicher Sorgfalt einigermassen brauchbare Resultate liefert, schienen auch andere Fehlerquellen unberücksichtigt zu sein, denn die gefundenen Resultate zeigten gegenüber den auf indirektem Wege aus der Differenz berechneten Zahlen zu hohe Werte. Unter diesen Verhältnissen nahm ich davon Abstand, die durch direkte Sauerstoffbestimmung gefundenen Zahlen in meine Versuchsergebnisse aufzunehmen.

Um Aufschluss darüber zu bekommen, in welchen Mengen in den Erdölen Anteile vorhanden sind, welche innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen sieden, wurden dieselben der fraktionierten Destillation unterworfen. Da hiebei die Art der Durchführung der Versuche von grossem Einflusse auf die Resultate ist, versuchte ich immer unter ganz gleichen Bedingungen zu arbeiten und besonders darauf zu achten, dass die Destillationskolben hinsichtlich Kugelinhalt, Weite bez. Länge des Halses und des seitlichen Ansatzrohres, sowie betreff des Winkels, unter welchem diese beiden zu einander stehen, gleichartige Eigenschaften zeigen. Unter Verwendung immer gleich grosser, genau gewogener Quantitäten Oel achtete ich auch noch darauf, dass die Erhitzung bei Berücksichtigung des jeweils herrschenden Gasdruckes so gleichmässig als möglich stattfand.

Die Destillation führte ich in allen Fällen in einem Apparate durch, welcher nach den Angaben von Professor Engler[1]) zusammengestellt war. (*Skizze IV.*)

Zum Kühlen der Destillate benützte ich durchwegs einen Liebig'schen Glaskühler, für die Aufnahme der Destillate bediente ich mich statt der von Engler

[1]) Chem. Zeit. 1886 pag. 1238 bez. Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewfl. 1887 p. 64.

empfohlenen *Thörner*schen Glashahnbürette einer Garnitur von in einem Stativ befindlichen Reagenzgläsern, (*Skizze IV a*) welche in $^{2}_{10}$ ccm geteilt, genau gewogen und in einen Behälter mit Wasser von + 15° C gestellt waren. Auf diese Weise war es mir möglich die Menge jeder einzelnen Fraktion bei stets gleichen Temperaturen volumetrisch festzustellen und eventuell auch durch Wägung zu bestimmen. Die Destillation wurde in der Weise durchgeführt, dass ich bis zu einem bestimmten Fraktionspunkte erhitzte, die Flamme wegnahm, das Thermometer um 20—25° sinken liess und auf den gleichen Grad solange erwärmte bis innerhalb einer Minute bei 5 auf einander folgenden Erhitzungen nicht mehr als ein Tropfen abfiel.

Für vergleichende Untersuchungen speziell hinsichtlich der in einem Rohöle enthaltenen Componenten (leichte Essenzen, Brennöl und Schmieröl) wurde in verschiedenen Fällen der für zollamtliche Prüfungen zur Bestimmung der Siedegrenze von Mineralölen ausgearbeitete und im Centralblatte für das Deutsche Reich 1898 Seite 279 ausführlich beschriebene Apparat (*Skizze V*) versuchsweise in Anwendung gebracht. Derselbe beruht im Prinzipe auf denselben Voraussetzungen wie der Engler'sche und giebt die Menge der Destillate volumetrisch an. Mit Ausnahme des Erlenmeyer'schen Messkölbchens und der in $^{1}_{10}$ ccm geteilten Messbürette von 100 ccm Inhalt ist dieser Apparat ganz aus Metall gearbeitet und von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in allen Teilen auf die Richtigkeit geprüft und beglaubigt. Mit diesem Apparat wird in der Weise gearbeitet, dass 100 ccm des zu untersuchenden Oeles, dessen Temperatur höchstens 5° höher oder tiefer liegt als die Zimmerwärme, in dem neben bezeichneten Kölbchen (Siehe

Skizze V a) genau abgemessen und in das Destillierkesselchen A gebracht. Um möglichst alles Oel aus dem Messkölbchen herauszubringen, wird dasselbe auf einem Dreifuss schief umgekehrt so über A aufgestellt, dass das innerhalb 10 Minuten noch abtropfende Oel direkt in das Kesselchen abläuft. Nach Einsetzen des Helmes a mit Thermometer wird das Dampfentbindungsrohr mit dem Kühler verbunden und die Messbürette E eingeschaltet. Um einer Verdunstung von Oel vorzubeugen, wird bei m mit etwas Baumwolle abgedichtet. Hat sich nach entsprechendem Erwärmen der erste Tropfen des Destillates abgeschieden, so wird die weitere Destillation so geregelt, dass das Thermometer in 15 Sekunden um 1^0 C steigt. Unter Berücksichtigung des Barometerstandes löscht man bei 147 — 149^0 C die Flamme aus, lässt das Thermometer um 30^0 sinken und erhitzt in der vorbeschriebenen Weise 10 mal bis zu 150^0 C. Lässt sich nach 15 Minuten keine Zunahme des Destillates mehr beobachten, so wird an der Bürette abgelesen und die Menge des Destillates unter Berücksichtigung der Temperatur berechnet. Nachdem eine neue Bürette vorgelegt war, wurde auf 300^0 C so weiter erhitzt, dass nunmehr in $^1/_4$ Minute die Wärme immer um 2^0 stieg; die Menge des Destillates wurde in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, bestimmt und berechnet. Der undestillirte Teil wurde nach entsprechender Abkühlung mit dem Destillierkesselchen gewogen, die Tara in Abzug gebracht und die Menge des Rückstandes festgestellt. Durch vorsichtiges Uebergiessen desselben in eine graduierte Bürette bez. durch Wägen der bei 150 und 300^0 erhaltenen Mengen in einem tarirten Kölbchen bei gleichen Temperaturen erschien es möglich, volumetrisch oder gewichtsanalytisch den Gehalt an leichteren bez. schwereren Oelen zu ermitteln.

Es bleibt mir nun noch übrig festzustellen, in welcher Form Kohlenstoff und Sauerstoff in den verschiedenen Erdölen vorhanden sind. Es würde zu weit führen, wollte ich auf die Isolierung und Charakterisierung aller einzelnen Glieder von Kohlenwasserstoffreihen näher eingehen. Ich beschränke mich deshalb in der Hauptsache darauf, nachzuweisen, welche Reihen der Kohlenwasserstoffe in den einzelnen Oelen bez. in deren Destillaten hauptsächlich vorkommen.

Durch ausgedehnte Versuche ist von verschiedenen Analytikern festgestellt worden, dass sich in den Erdölen zwei gegen concentrierte Schwefel- und Salpetersäure verschieden verhaltende Kohlenwasserstoffgruppen vorfinden. Der grössere Teil ist gegen diese Reagenzien — besonders in der Kälte — unempfindlich; der kleinere Teil aber wird von denselben unter Bildung von Sulfosäuren, Nitroprodukten und organischen Säuren angegriffen. Wie sich gezeigt hat, fallen unter die erste indifferente Gruppe lediglich die Glieder der Methanreihe (Paraffine) und der Hauptsache nach auch die cyklischen Polymethylene (Naphtene), während der differenten Gruppe die Aethylene (Olefine) und die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzolhomologen) angehören.

Will man auf Grund dieser Beobachtungen ein Oel prüfen, so ist es notwendig, dasselbe vorher der Destillation zu unterwerfen und dadurch die über 300° C siedenden Bestandteile zu entfernen.

Es geschied dies deshalb, weil in den höchst siedenden Anteilen der Rohöle (Schmieröle) Verbindungen vorhanden sind, welche eine genaue Beobachtung der Volum- Ab- oder Zunahme beeinträchtigen. Für das Ausschütteln bediente ich mich eines Apparates, welcher aus einem Kölbchen von starkem Glase mit 75 ccm Inhalt besteht, an welches eine kalibrirte in $^1/_{10}$ ccm

geteilte Röhre von 50 cm Länge angeschmolzen ist. Die Teilung beginnt gleich da, wo die Röhre auf dem Kölbchen sitzt und umfasst 50 ccm.

Die für die Untersuchung verwendete Schwefelsäure hatte bei + 15° C ein spec. Gew. von 1,84 und wurde am besten in der Weise erhalten, dass 80 Volumteile concentrierte mit 20 Volumteilen rauchender Schwefelsäure gemischt wurden. Statt der Schwefelsäure, Salpetersäure vom spec. Gew. 1,49 anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil die stark oxydierenden Eigenschaften derselben auf die Resultate störend einwirken und sich Nitrokörper bilden, deren Beseitigung durch Destillation mit grösseren Schwierigkeiten verbunden ist.

Der Versuch selbst wurde nun so durchgeführt, dass 25 ccm des Destillates bis 300° C mittelst einer Pipette in das Kölbchen gemessen und 25 ccm obiger Schwefelsäure beigegeben wurden. Nach $^1/_2$ stündigem kräftigen Schütteln überliess ich das Gemenge 30 Minuten lang der Ruhe und füllte nach dem Absitzen noch soviel Schwefelsäure in das Kölbchen, bis die obere Oelschichte in die Röhre gedrängt war; nach nochmaligem kräftigen Schütteln und $^1/_2$ stündigem Stehenlassen wurde dann die Volumabnahme constatiert. Hierauf schüttelte ich wieder, las nach Ablauf einer Stunde ab und setzte dies so lange fort, bis das Volumen der indifferenten Kohlenwasserstoffe constant blieb. Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und nunmehrigen Oel- bez. Säurevolumen liess sich der Gehalt an differenten bez. indifferenten Kohlenwasserstoffen leicht berechnen.

Ueber die Art der Durchführung dieser Trennung der Kohlenwasserstoffe bestehen noch von einander ziemlich abweichende Anschauungen, besonders herrschen

noch Zweifel darüber, inwieweit Temperatur und Dauer der Einwirkung der Säure berücksichtigt werden müssen.

Für die von mir vorgenommenen vergleichenden Untersuchungen erwies sich die vorbeschriebene Methode als vollkommend ausreichend. Um aber ganz sicher zu gehen und zu erfahren, ob die auf volumetrischem Wege gefundenen Zahlen den Tatsachen entsprachen, versuchte ich auch auf gewichtsanalytischem Wege den Gehalt an differenten bez. indifferenten Kohlenwasserstoffen festzustellen. Die Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffe erfolgte hier in den Baritsalzen ihrer Sulfosäuren und zwar in der Weise, dass ich 25 ccm der Fraktion bis 300° C — deren spec. Gew. ermittelt war — wieder mit 25 ccm Schwefelsäure schüttelte, im Scheidetrichter gut absitzen liess und die Säure vom Oele trennte. Das Oel wurde ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und das spec. Gew. wieder bestimmt. Die Säure wurde genau gewogen und ein aliquoter Teil derselben — etwa $^1/_4$ davon — mit Bariumcarbonat so lange verrührt, bis vollkommene Sättigung eingetreten war. Nach dem Filtrieren und entsprechendem Auswaschen mit heissem Wasser wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und sodann im Luftbade sehr sorgfältig getrocknet. Der erhaltene sulfosaure Barit, dessen Gewicht bstimmt war, wurde gut verrieben, bez. gemengt und ein Teil desselben nach vorherigem nochmaligen Trocknen abgewogen. Nach dem Überführen in schwefelsauren Barit wurde bis zur Gewichtskonstanz geglüht und wieder genau tarirt. Aus den gefundenen Zahlen liess sich auf indirektem Wege der Gehalt des sulfosauren Salzes an Kohlenwasserstoffen und unter Berücksichtigung der spec. Gewichte vor und nach dem Auswaschen der Fraktion auch die Menge der Volumprocente an differenten Kohlenwasserstoffen berechnen.

Die auf vorstehende gewichtsanalytische Weise gefundenen Zahlen stimmten unter verhältnismässig geringen Abweichungen mit den volumetrischen Ergebnissen überein und bestätigten somit die Brauchbarkeit der volumetrischen Methode spec. für die unter 300° C siedenden Bestandteile.

In gleicher Weise wie vorbeschrieben wurde meist auf volumetrischem Wege innerhalb der unter 300° C siedenden Bestandteile auch bei Fraktionen mit engeren Siedegrenzen der Gestalt an indifferenten bez. differenten Kohlenwasserstoffen bestimmt. War es schon auf diese Weise möglich, sich ein Bild von der Zusammensetzung eines Erdöles zu machen, so erschien es, um dieses Bild zu vervollständigen, notwendig, festzustellen, welche Klassen der Kohlenwasserstoffe in den differenten bez. indifferenten Bestandteilen vorhanden sind, und welche Glieder derselben besonders hervortreten. Um dies zu erreichen, musste wieder die fraktionierte Destillation herangezogen werden; nun gab aber die Destillation als solche infolge der Compliziertheit des Kohlenwasserstoffgemisches in den Erdölen nicht unmittelbaren Aufschluss über die Anwesenheit irgend eines Bestandteiles, sondern man musste sich damit helfen, das Vorhandensein irgend eines Kohlenwasserstoffes, dessen Siedegrenze bekannt ist, vorauszusetzen, die dieser Siedegrenze naheliegenden Fraktionen zu vereinigen und diese so lange weiter zu destillieren bis eine innerhalb engerer Grenzen vollkommen übergehende Fraktion vorlag.

Bevor diese Destillation in entsprechender Weise durchgeführt werden konnte, war es notwendig, alle die Verunreinigungen, welche färbend wirken und sodann alle vorhandenen differenten Kohlenwasserstoffe, wie die Alkylene, (Naphtene) und Benzole durch

allmähliche Behandlung mit Wasser, sowie mit englischer Schwefelsäure und einem Gemisch von englischer mit 25 % rauchender Schwefelsäure und schliesslich mit rauchender Schwefelsäure allein zu beseitigen. Hiebei musste bis auf —10° C abgekühlt werden, damit die leichtest siedenden Kohlenwasserstoffe besonders das Pentan sicher zurückgehalten wurden.

Waren diese Verunreinigungen und Beimengungen durch öfteres Ausschütteln mit den genannten Reagenzien vollkommen entfernt, so wurde die Säure abgelassen und das zurückbleibende Kohlenwasserstoffgemenge zuerst solange mit Natronlauge und dann mit destilliertem Wasser geschüttelt bis jede Spur von Säure und auch Lauge verschwunden und vollkommen neutrale Reaktion bemerkbar war. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel wurde nun durch die oben erwähnte oftmalige Destillation in einzelne Fraktionen zerlegt, deren Siedegrenzen ca. 12° C oberhalb oder unterhalb der Siedegrenze der gesuchten Kohlenwasserstoffe lagen.

Wollte man nun versuchen, einzelne normale Kohlenwasserstoffe der Methanreihe z. B. die leichtest bewegliche Flüssigkeit derselben, das bei 35° C siedende normale Pentan C_5H_{12} zu isolieren, so musste die Fraktion, welche zwischen 34 und 45° C siedete, herangezogen werden. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser, conc. und rauchender Schwefelsäure zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Kohlenwasserstoffe wurde wiederum mit Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nunmehr durch öftere Fraktionierung mittelst eines *De Lebel*schen Dephlegmators ein Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher bei 36—38° C siedete. Derselbe zeigte sich gegen Brom bez. Salpetersäure in der Kälte unempfindlich und charakterisierte sich dadurch schon als ein Kohlenwasserstoff

der Methanreihe. Durch die mit der Fraktionsflüssigkeit weiter ausgeführte Elementaranalyse konnte sodann nachgewiesen werden, dass ein Kohlenwasserstoff vorlag, welcher im Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff dieselben Eigenschaften zeigte, wie das normale Pentan. In gleicher Weise konnte das normale Hexan C_6H_{14} aus der Fraktion 64 — 76° als ein Kohlenwasserstoff, welcher zwischen 67 — 69° siedete, sowie das normale Heptan C_7H_{16} aus der Fraktion 88—105° als ein zwischen 97 und 99° constant übergehender Kohlenwasserstoff erhalten werden. Würde man noch weiter gehen und versuchen das normale Oktan C_8H_{18} zu gewinnen, so müssten die Fraktionen, deren Siedegrenzen zwischen 116 und 130° liegen, herangezogen werden.

Hatte man nach der bisherigen Methode gearbeitet, so erhielt maneinen Kohlenwasserstoff, dessen spec. Gewicht zu hoch schien. Es wurde deshalb die Reinigung weiter durchgeführt, indem man auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure solange erwärmte, als noch eine Einwirkung derselben bemerkt werden konnte. Nach dem Auswaschen mit Lauge wurden etwa noch vorhandene Nitrokörper mittelst conc. Schwefelsäure entfernt und über metallischem Natron getrockuet. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff zerlegte sich bei der wiederholten Fraktionierung in leichter und schwerer siedende Teile, und ich gewann schliesslich einen Kohlenwasserstoff, der bei 123 — 125° in entsprechender Weise überging. Die damit durchgeführte Elementaranalyse brachte gegebenen Falles den Beweis, dass tatsächlich normales Oktan vorlag. Wie das Oktan konnte auch das Nonan C_9H_{20} aus der Fraktion, welche zwischen 144 und 156° C siedet, als ein Kohlenwasserstoff, welcher bei 148 bis 151° C übergeht, bestimmt werden. Um noch höher d. h. über 150° C siedende Kohlenwasserstoffe in

entsprechend reinem Zustande zu isolieren, müssten grössere Mengen Rohmaterial zur Verfügung gestanden haben, als dies bei meinen Untersuchungen der Fall gewesen ist.

Auf die Alkylenreihe bez. die Glieder derselben näher einzugehen, bez. dieselben zu isolieren, glaubte ich unterlassen zu können, weil die Menge derselben von zu geringer Bedeutung für die aus den Rohölen gewonnenen Destillate ist.

Wichtiger und interessanter wäre es gewesen, etwa vorhandene Naphtene und aromatische Kohlenwasserstoffe abzuscheiden und zu prüfen. Bei dem weiten Arbeitsfelde, welches diese Körper bilden, erschien es unmöglich in der vorliegenden Abhandlung dieselben näher ins Auge zu fassen. Ich beschränke mich deshalb darauf, festzustellen, ob und in welch ungefährer Ausdehnung dieselben in einem Erdöle bez. dessen Destillaten nachweisbar waren.

Was die Naphtene anbelangt, so beruht der Nachweis derselben darauf, dass bei einem Vergleiche der spec. Gewichte entsprechender Aethane, Aethylene, Naphtene und Benzolhomologen sich eine grosse Verschiedenheit derselben in soferne zeigt, als die letzteren die grössten und die zuerst genannten [Aethane] die kleinsten spec. Gewichte besassen, während zwischen darin in gleichmässiger Reihenfolge die Aethylene und Naphtene liegen. Von dieser Voraussetzung ausgehend, haben bereits *Krämer* und *Böttcher*[1]) eine Mehode ausgearbeitet, welche darauf beruhte, dass von einer bestimmten mit conc. Schwefelsäure auf das sorgfältigste gereinigten Erdölfraktion, innerhalb welcher ein Aethan und Naphten siedete, das spec. Gewicht bestimmt und eine genaue Verbrennung vorgenommen wurde.

[1]) Ber. d. d. Ch. Ges. 20 pag. 597.

Hiezu eignete sich am besten die Fraktion, welche bei 155 — 160° C siedete und Normaldekan bez. Dekanaphten umfasste; die Verbrennung gab nur dann brauchbare Resultate, wenn dieselben in einem mindestens 1,20 m langen Rohre im Sauerstoffsrtome durchgeführt wurde. Vollkommen einwandfrei waren die so gefundenen Ergebnisse aber nicht; wollte man in dieser Hinsicht vollkommen sicher gehen, so erschien es notwendig nach einer der von *Wischin*[1]) angegebenen Methoden zu arbeiten. Entsprechend technisch reine Naphtene werden darnach erhalten, wenn man in Intervallen von 10° C fraktioniert, die einzelnen Fraktionen mit 10 % conc. Schwefelsäure und nach Entfernung des gebildeten Säuretheers mit dem halben Volumen eines Gemenges von Salpeter- mit Schwefelsäure (im Verhältnisse von 1 : 2) schüttelt; will man entsprechend genaue Resultate erhalten, so ist es notwendig, dieses Gemisch bei einer Temperatur von 0° nur in Quantitäten von höchstens 1 ccm zuzusetzen.

Auf diese Weise werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe nitriert und gehen zum grössten Teile in das Säuregemisch über; ein kleiner Teil von Nitroprodukten, welcher in das Naphtengemisch eventuell übergegangen ist, wird nach dem Waschen mit schwachem Alkali durch Dephlegmation getrennt. Da erfahrungsgemäss durch das Salpeter-Schwefelsäuregemisch Benzol als solches durch die Nitrierung nicht vollständig entfernt wird, muss man mit Triphenylmethan versetzen, dadurch wird das restierende Benzol in krystallinischer Form ausgefällt.

Um nun das Naphtengemisch noch von höheren Homologen zu befreien, behandelte ich dreimal hintereinander mit conc. Salpetersäure in der Weise, dass

[1]) Naphtene 1901 pag. 33—36.

nach jedesmaligem Schütteln mit je einer Portion die Säure entfernt, hierauf mit Alkali gewaschen, getrocknet und behufs Entfernung der Nitronaphtene fraktioniert wurde. Die Fraktionen wurden über Natrium getrocknet, nochmals fraktioniert und verbrannt.

Betreff der in den Erdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe wäre zu berücksichtigen, dass dieselben immer nur in so geringen Mengen vorkommen, dass eine Isolierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation nicht durchführbar erscheint. Man muss sich in diesem Falle damit begnügen die Fraktionen, in welchen sie voraussichtlich vorkommen, durch entsprechende Verbindungen zu charakterisieren. Ich versuchte dies auf zweierlei Art zu erreichen. Das eine Mal wurden nach *Engler*[1]) 20 ccm der zwischen 150 und 180° C siedenden Fraktion der Rohöle mit einem Gemisch von 66 ccm englischer Schwefelsäure und 33 ccm conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 in einem Messcylinder bei 0° C zusammengebracht; nach Beendigung der Reaktion wurde $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt. Das nach längerem Stehen in flockig krystallinischer Form abgeschiedene Nitroprodukt wurde auf einem Glaswolle- oder Asbestfilter gesammelt, von der noch vorhandenen Säure durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron sowie von dem noch anhaftenden Oele durch Behandeln mit Alkohol befreit. Der Rückstand, welcher sich als eine gelblich weisse Krystallmasse darstellte, wurde zur vollkommenen Reinigung durch Umkrystallisieren in siedendem absoluten Alkohol gelöst, durch ein Heisswasserfilter filtriert und möglichst langsam zum Erkalten gebracht. Die dadurch ausgeschiedenen weissen Krystallnadeln

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 18 pag. 2234.

wurden nach dem vollständigen Erkalten des Lösungsmittels abgeschieden und in der vorbeschriebenen Weise noch zweimal umkrystallisiert; das so erhaltene, vollkommen weise Produkt wurde in heissem Benzol gelöst; nach mehreren Stunden schieden sich dann gegebenen Falles vierseitige Prismen ab, welche bei drei Bestimmungen constant den Schmelzpunkt von 232° ergaben. Auf Grund dessen liess sich direkt auf die Anwesenheit von Trinitromesitylen und indirekt auf das Vorhandensein von aromatischen Kohlenwasserstoffen schliessen.

Die andere in Anwendung gebrachte Methode von *Gustavsohn*[1]) zum Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe im Erdöl beruhte darauf, dass Benzol und die Homologen desselben bei Gegenwart von Aluminiumbromid mit Brom Aluminiumdoppelverbindungen gaben, welche sich nach dem Eindunsten der Lösung als kleine Krystallnadeln abschieden. Zur Durchführung des Versuches wurden 0,015 gr. Aluminium in 2 gr. Brom gelöst und sodann 2 ccm von dem zu prüfenden Oele zugesetzt. Nach 20 Minuten wurde die Reaktionsmasse auf ein Uhrglas gegeben; nach dem Verdunsten der Lösung blieben bei Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen die dieselben charakterisierenden Krystallnadeln zurück.

Gaben sich auf diese Weise merkliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erkennen, so erschien es zweckmässig auch einzelne Glieder derselben dadurch nachzuweisen, dass die mit grösster Vorsicht hergestellten Fraktionen und zwar 78—82° Benzol; 109—113° Toluol; 135—139° m und p Xylol und 161—171° Mesitylen und Pseudocumol nitriert wurden.

[1]) Ber. d. d. Chem.Ges. 16 pag. 2298.

Um zu vermeiden, dass hiebei durch Erwärmung Naphtene in Mitleidenschaft gezogen wurden, war es notwendig, die Säure nur tropfenweise beizugeben und während des ganzen Versuches soweit als möglich die Temperatur auf 0^0 zu halten. Die aus den erstgenannten Fraktionen erhaltenen Nitroprodukte wurden zu Amidoderivaten reduciert und dadurch identificiert.

Für den Nachweis der Trimethylbenzole aus Fraktion $161—171^0$ benützte ich das vorher beschriebene Verfahren von Engler.

Da ich glaube, dass die im vorstehenden näher beschriebenen fast durchwegs kontrollierten Prüfungen und Untersuchungen genügen dürften, um zu entscheiden, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften ein Erdöl zeigt, wie dasselbe zusammengesetzt ist und inwieweit es den Ansprüchen genügt, welche au ein technisch verwendbares Erdöl gestellt werden, gehe ich dazu über, die an der Hand dieser Methoden gefundenen Ergebnisse zusammzustellen und von Fall zu Fall die einzelnen Oele für sich und im Vergleiche mit denen anderen Ursprungs zu charakterisieren.

Die für die Prüfungen und Untersuchungen zur Verfügung gestandenen Rohöle waren folgende:

I. Oel deutschen Ursprunges.

a) Rohöl aus den im Jahre 1895 bis 96 durch Tieferbohrung gefundenen Quellen von Wietze in Hannover.

b) Rohöl von der deutschen Petroleumgesellschaft in Oelheim-Hannover.

c) Rohöl aus den Springquellen von Pechelbronn im Elsass.

II. Oel amerikanischen Ursprunges.

a) Erdöl von Pennsylvania.
[diese Probe wurde bereits im Jahre 1893 erhalten und geprüft].
b) Erdöl von West-Canada.
c) Erdöl von Californien.

III. Oel russischen Ursprunges.

a) Erdöl von Baku-Kaukasien.

IV. Oel galizischen Ursprunges.

a) Erdöl von Ostgalizien.
b) Erdöl von Westgalizien.

V. Oel rumänischen Ursprunges.

a) Erdöl von Plojesti.

Betreff der deutschen Oele im allgemeinen ist zu bemerken, dass dieselben von ziemlich dunkler Farbe sind und bald stärkeren, bald schwächeren bituminösen Geruch zeigen. Bei ziemlicher Consistenz liegt das spec. Gew. verhältnismässig hoch und steigt z. B. bei dem Wietze-Oel bis über 0,940. Ihrer chemischen Constitution nach zeigen die deutschen Oele im allgemeinen ähnliche Eigenschaften wie die rumänischen Ursprunges; nur das aus den Springquellen von Pechelbronn lehnt sich in mancher Hinsicht an das amerikanische an.

Von den Kohlenwasserstoffen finden sich die Glieder der Methanreihe vorzugsweise in dem Pechelbronner-Rohöl, welches auch die meisten unter 150° C siedenden Bestandteile ergab. Daneben sind aber auch Olefine, Naphtene und Acetylene sowie Glieder der Benzolreihe, wenn auch in geringerer Ausdehnung, vorhanden.

Die letztgenannten Kohlenwasserstoffe sind in den Oelen von Oelheim und Wietze vorherrschend und lassen sich speziell in dem letzteren so grosse Mengen von Naphtenen nachweisen, dass dasselbe in dieser Hinsicht dem Oele von Baku sehr ähnlich erscheint. Dass sich in den deutschen Rohölen auch Kohlenwasserstoffe von dem Typus $C_n H_{2n-8}$ bis $C_n H_{2n-12}$, also gar Naphtaline finden, wurde von verschiedenen Seiten bereits nachgewiesen; doch konnten immer nur äusserst geringe Mengen davon constatiert werden.

Betreff der technischen Verwertbarkeit, auf welche an der Hand der nachgewiesenen Componenten geschlossen werden kann, zeigen die deutschen Oele insoferne ungünstigere Eigenschaften wie die anderen Ursprunges, als sie wenig Leuchtöle geben und grösstenteils nur auf Schmieröle verarbeitet werden können. Daneben ist aber die Qualität des Schmieröles noch dadurch stark beeinträchtigt, dass die Menge der Asphalt- und Pechteile sehr hoch ist, die Entfernung dieser Verunreinigungen aber, welche die Schmierfähigkeit stark beeinträchtigen, eine langwierige und kostspielige Prozedur erheischt.

Uebergehend zu den einzelnen Sorten hatte das Wietze-Oel bei schwarzbraunem, undurchsichtigen Aussehen und schwach bituminösem Geruche ein spec. Gewicht von 0,941 bei + 15° C; die Viscosität zeigte, dass dasselbe bei + 50° C 15,35 mal zähflüssiger ist als Wasser von + 4° C; der Flamm- bez. Entzündungspunkt lag bei + 50,0° C bezogen auf 760 mm Barometerstand; an Wasser und mechanischen Verunreinigungen liessen sich 8,97 % nachweisen; an festem Paraffin konnten nur 0,28 % ermittelt werden, dagegen wurden bei viermaligen Controlproben 37,6-41,5 % — im Mittel also: 39,55 % — Asphalt bez. Pech gefunden.

Im übrigen ergab die fraktionirte Destillation, dass im günstigsten Falle bis 150° C 1,20 % übergehen; bis zu 300° eventuell 310° betrug die Menge des Destillates, welches Leuchtzwecken dienen könnte, im Mittel nur 18,71 % so dass ca. 80 % zurückblieben, von welchen im günstigsten Falle ungefähr 50 % Schmierzwecken nutzbar gemacht werden können.

Durch die Elementaranalyse ergab sich, dass das Wietze-Oel: 85,05 % Kohlenstoff; 12,05 % Wasserstoff; 2,42 % Sauerstoff und 0,620 % Schwefel enthielt; Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden. An Kohlenwasserstoffen herrschen in diesem Oele, — wie schon früher erwähnt -- die Hexahydrüre der Methanreihe, d. s. die Naphtene, vor und gelang es mir aus diesem Erdöle Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_6H_{12} d, i. Hexanaphten; C_7H_{14} d. i. Heptanaphten und C_8H_{18} d. i. Oktonaphten zu isolieren. Späterhin in dieser Hinsicht fortgesetze Versuche lieferten mir den Beweis, dass sich auch Nononaphten, Dekanaphten, Hendeka- und Dodekanaphten würden nachweisen lassen. Die Anwesenheit der Methanreihe gab sich mir durch die Isolierung von Oktan kund, wie auch die Glieder der aromatischen Reihe durch deren Nitroprodukte speziell durch die Gewinnung von Trinitro-Mesitylen bez. Pseudocumol sich zeigten.

Auch ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_8$ — Naphtalin — liess sich, wenn auch nur in geringerer Ausdehnung in diesem Rohöle nachweisen, und es liegt Grund vor, anzunehmen, dass selbst solche von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ — also Terpene — enthalten sind, wie sich auch organische Säuren im allgemeinen und Phenole im besonderen vorfanden.

Das andere Hannover'sche Oel von Oelheim zeigte zwar etwas hellere Farbe aber schärferen Geruch als das von Wietze; die Viskosität betrug bei + 50° C 12,51 bezogen auf Wasser von + 4°; das spec. Gew. bei + 15° C war 0,893 und der Flamm- bez. Zündpunkt lag bei 35 — 40°; an mechanischen Verunreinigungen (Wasser etc.) enthielt das Oel 6,33 %; der Asphalt bez. Pechgehalt betrug im Mittel 28,65 %; Paraffin fand sich bis zu 0,5 %. An unter 150° siedenden, leichteren Essenzen waren 2,03 % nachzuweisen, bis 300° gingen 32,25 % über, während 65,63 % zurückblieben, welche sich durch entsprechende Reinigung für Schmierzwecke brauchbar machen lassen dürften.

Der chemischen Constitution nach enthält das Oelheimer-Oel 83,92 % Kohlenstoff; 13,35 % Wasserstoff, 2,43 % Sauerstoff und 0,56 % Schwefel; Stickstoff, fehlte auch hier. Die Kohlenwasserstoffe als solche sind in diesem Oel fast die gleichen wie bei dem von Wietze; der vorherrschende Typus sind auch hier wieder die Naphtene und lassen sich wie dort Aethylene, Acetylene und Benzole nachweisen. Der Gehalt an den Gliedern der Sumpfgasreihe zeigte sich in ganz gleicher Ausdehnung wie bei dem Wietze-Oele, obwohl etwas mehr unter 150° C siedende Bestandteile sich ergaben; dagegen liessen sich aus dieser Fraktion Glieder der Äthylenreihe und zwar: Amylen und Hexylen isolieren. Naphtalin und Phenol konnten in Spuren auch bei diesem Oele constatiert werden, wie auch ziemliche Mengen von organischen Säuren vorhanden waren.

Das elsässische Oel von Pechelbronn zeigte als Springquellenprodukt, als welches ich es der auffallenderen Unterschiede halber zum Vergleiche herangezogen habe, in seinen äusseren Erscheinungen und in seinen physikalischen Eigenschaften günstigere

Momente als die beiden vorher beschriebenen Rohöle. Bei gelb brauner Farbe und ziemlich scharfem nicht angenehmen Geruche hatte dasselbe ein spec. Gew. von 0,8815; bei + 50° C war es nur 9,80 mal zähflüssiger als Wasser von + 4° und entflammte bez. entzündete sich schon bei 28,50° C im Mittel; mechanische Verunreinigungen waren nur bis zu 4,50 % vorhanden; der Paraffingehalt aber stieg bis zu 1,17 %; Asphalt bez. Pechteile fanden sich bis zu 16,37 %. Bei der Feststellung der Componenten ergab sich, dass das Pechelbronner Springöl bis zu 10,80 % unter 150° C siedende Bestandteile enthält; bis 300° gingen 30,30 % über und als Rückstand blieben 58,70 %, welche sich in entsprechender Weise auf Schmieröl verarbeiten lassen.

Betreff der chemischen Zusammensetzung zeigte sich, dass dieses Oel bei 86,50 % Kohlenstoff; 11,20 % Wasserstoff; 1,73 % Sauerstoff, Schwefel nur bis zu 0,39 %; Stickstoff dagegen bis zu 0,37 % enthielt. Was nun die Kohlenwasserstoffe anbelangt, so treten bei dem Pechelbronner Springquellöl die Naphtene zurück, und es finden sich ziemliche Mengen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe. Aus den bis 200° C siedenden Bestandteilen liessen sich denn auch Pentan C_5H_{12} mit einem Gehalte von 83,22 Kohlenstoff und 16,78 Wasserstoff; Hexan C_6H_{14} mit 83,67 Kohlenstoff und 16,36 Wasserstoff; Heptan C_7H_{16} mit 83,91 Kohlenstoff und 16,06 Wasserstoff; Oktan C_8H_{18} mit 84,16 Kohlenstoff und 15,74 Wasserstoff und endlich Nonan C_9H_{20} mit 84,22 Kohlenstoff und 15,76 Wasserstoff nachweisen. Von diesen Gliedern der Methanreihe schien es besonders das Nonan zu sein, welches den Hauptbestandteil des vorliegenden Elsässer-Oeles ausmacht; aromatische Kohlenwasserstoffe waren auch in diesem Oele — infolge des Umstandes, dass sich die

Nitromesitylene bez. Trinitropseudocumole nachweisen liessen, — vorhanden. Organische Säuren zeigten sich in geringer Ausdehnung, während naphtalin- oder phenolartige Verbindungen hier ganz fehlten.

Das Erdöl von Pennsylvania, welches in den achtziger und anfangs der neunziger Jahre besonders deshalb als das beste aller damals bekannten Erdöle angesehen wurde, weil es nach entsprechender Raffinierung zum weitaus grössten Teile für Leuchtzwecke herangezogen werden konnte, hat bei brauner Farbe und schwachem Geruche ein spec. Gew. von 0,7905; durch die Viskosität zeigt sich dasselbe bei + 50° C, 8,08 mal dickflüssiger als Wasser von + 4° C; der Flamm- bez. Brennpunkt liegt schon bei + 7° C; Wasser und Verunreinigungen sonstiger Art finden sich in Mengen von 2—4 % ; festes Paraffin ist bis zu 2,22 % nachweisbar. Durch die Elementaranalyse wurde gefunden, dass dieses Oel 84,06 % Kohlenstoff; 14,34 % Wasserstoff; 1,47 % Sauerstoff, aber keinen Stickstoff enthielt; Schwefel ist nur in Mengen bis zu 0,08 % vorhanden. Durch die Destillation wurde festgestellt, dass 26,84 % leichte bis zu 150° C siedende Bestandteile vorhanden sind, während 38,92 % von 150—300° übergingen und 34,18 % im Rückstand blieben, in welchem sich bis 5,22 % Asphalt und Pech befanden. Was nun die Kohlenwasserstoffe betrifft, aus welchen dieses Oel zusammengesetzt ist, so liess sich bei diesem Oele in erster Linie nachweisen, dass die gasförmigen Glieder der Methanreihe, wie Methan, Aethan und Propan in gelöstem nicht in condensiertem Zustande vorhanden waren; daneben konnten ausser Pentan, Hexan, Heptan durch sorgfältigste Fraktionierung, Reinigung und Bestimmung der Molekularrefraktion in fortdauernder, homologer Reihe $C_n H_{2n+2}$, alle

Kohlenwasserstoffe bis $C_{18}H_{38}$ in flüssiger Form abgeschieden werden. Glieder der Aethylenreihe bez. Naphtene, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe fanden sich in den schwereren Bestandteilen dieses Oeles jedoch in nicht besonders grosser Ausdehnung; die Menge der organischen Säuren ist verhältnismässig gering.

Das Petroleum von Canada ist von dunkelbrauner Farbe, knoblauchartigem Geruch, hat ein spec. Gew. von 0,849 bei + 15° C, eine Viskosität von 10,57 bei + 50° C bezogen auf Wasser von + 4° C; entflammt bez. brennt bei gewöhnlicher Temperatur und enhält ca. 4 % mechanische Verunreinigungen; Paraffin ist bis zu 3,46 % vorhanden. Der Elementarzusammensetzung nach enthält dieses Oel 84,94 % Kohlenstoff; 12,36 % Wasserstoff; 2,27 % Sauerstoff und 0,19 % Stickstoff. Im Gegensatze zu dem schwefelarmen Pennsylvania-Oel enthält das vorliegende bis zu 0,29 % Schwefel und zwar findet sich die Hauptmenge desselben in den höher siedenden Fraktionen bez. Rückständen. Durch Molekularrefraktion liessen sich hier Schwefelverbindungen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}S$—$C_{14}H_{28}S$—$C_{16}H_{32}S$ — isolieren. Die fraktionierte Destillation ergab, dass bis 150° C 15,38 %, — bis 300° C 39,68 % übergingen, während rund 45 % im Rückstand blieben, die 12,08 % Asphalt bez. Pech enthielten.

Hinsichtlich der Kohlenwasserstoffe besteht das Canadaöl wie das pennsylvanische hauptsächlich aus Gliedern der Methanreihe und liessen sich neben den gasförmigen alle flüssigen bis zum Dodekan $C_{12}H_{26}$ finden; bei geringem Gehalte an Naphtenen sind ziemliche Mengen von Benzol — und auch von Aethylen — Kohlenwasserstoffen nachweisbar; doch finden sich die letzteren nur in den über 200° C siedenden Bestandteilen. Die organischen Säuren sind auch hier von geringerer Bedeutung.

Das kalifornische Erdöl ist sehr dunkel, riecht etwas bituminös, ist so zähflüssig, dass es bei + 50° C noch 11,69 mal dicker als Wasser von + 4° C ist und enflammt bei 17,50° C; das spec. Gew. ist 0,834 bei + 15°. Wasser und sonstige mechanische Verunreinigungen sind in der Probe bis zu 7 % enthalten gewesen; festes Paraffin war in Mengen bis zu 3,31 % zu finden.

Die durch die Elementaranalyse erwiesene Constitution hat ergeben, dass 85,38 % Kohlenstoff; 11,94 % Wasserstoff; 1,08 % Stickstoff und 1,07 % Sauerstoff vorhanden sind; Schwefel fand sich im Mittel bis zu 0,34 %. Die zur Erprobung der technischen Verwertbarkeit dieses Oeles durchgeführte Fraktionierung ergab, dass bis 150° C — 11,88 %, bis 300° C — 44,52 % übergingen und im Rückstand 43,32 % blieben, aus welchen sich 13,48 % Asphalt bez. Pech abscheiden liessen. Von den Kohlenwasserstoffen konnten von den leichteren Essenzen nur ganz wenige und zwar nur die flüchtigsten Glieder der Methanreihe nachgewiesen werden, dagegen waren die höheren Glieder dieser Reihe in ziemlich grosser Menge vorhanden. In den über 150° C übergehenden Destillaten fanden sich auch noch höhere Glieder der Methanreihe, sowie Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n} und zwar Hexylen, Heptylen, Oktylen, Nonylen, Dialylen neben einigen Naphtenen und Ceten. Auch Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n-2} (Acetylene) und C_nH_{2n-6} (Benzole) fanden sich in beachtenswerter Ausdehnung neben verhältnismässig geringen Mengen organischen Säuren.

Das durch *Dr. M. Albrecht & Comp.* in Hamburg erhaltene Rohöl russischen Ursprunges von Baku war von dunkelbrauner Farbe und hatte eigenartig teerigen Geruch; bei einem spec. Gew. von 0,875 bei

+ 15° C war dieses Oel bei + 50° 14,33 mal dickflüssiger wie Wasser von + 4° C; der Flammpunkt lag bei + 30° C; mechanische Verunreinigungen enthielt das Oel bis 5,45 %; Asphalt und Pechteile konnten bis zu Mengen von 7,15 % nachgewiesen werden; festes Paraffin fand ich bis zu 1,03 %. Seiner chemischen Constitution nach enthielt das Oel 85,57 % Kohlenstoff; 12,07 % Wasserstoff; 2,04 % Sauerstoff und 0,18 % Schwefel; Stickstoff war nur in Spuren nachzuweisen. An unter 150° siedenden Bestandteilen enthielt das Oel 14,70 %; zwischen 150 und 300° gingen über 42,16 % und als Rückstand blieben 42,92 %, welche sich zum grösseren Teile für Schmieröle eignen. Unter den Kohlenwasserstoffen fanden sich in allen Fraktionen geringe Mengen Methane. Der Hauptbestandteil des Rohöles aber waren die Polymethylene, d. h. geschlossene Ringe mit 3—8 Kohlenstoffatomen, welche kurzweg den Namen „Naphtene" führen. Von diesen konnten isoliert werden: Oktanaphten, Nonanaphten, Dekanaphten; Endeka- und Dodekanaphten auch Polynaphtene, welche zwei oder mehr Moleküle der Naphtene repräsentieren, fanden sich besonders in den Schmierölfraktionen. Endlich liessen sich viele Naphtylene, d. s. ungesättigte Naphtene, geringe Mengen von Aethylenen, Acetylenen sowie von Benzol und dessen Homologen nachweisen. An organischen Säuren, welchen bei diesem Oele besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde, fanden sich hauptsächlich vor: Pentamethencarbonsäure C_5H_9CooH; Dekanaphtensäure C_9H_{17}. CooH; Undekanaphtensäure $C_{10}H_{19}CooH$ und Pentadekanaphtensäure $C_{14}H_{27}CooH$.

Das westgalizische Erdöl ist von grünlich schwarzer Farbe und zwiebelartigem Geruch; das spec. Gew. bei + 15° C beträgt 0,8555; die Viskosität bei

+ 50° C ist 8,97 bezogen auf Wasser von + 4° C; Verunreinigungen mechanischer Art fanden sich bis 10,00 %, Asphalt und pechartige Bestandteile sind in Mengen bis zu 10,72 % nachweisbar; von dem festen Paraffin fanden sich im Mittel bis zu 6,03 %; der Flammpunkt bez. Zündpunkt lag bei 28,0° C. Die Elementarzusammensetzung ist: Kohlenstoff: 84,23 %, Wassserstoff: 12,62 %; Sauerstoff: 2,11 %; Stickstoff: 0,30 %; Schwefel: 0,30 %.

Unter 150° C sieden 20,84 %; zwischen 150 und 300° gehen über 48,90 %; die Menge der über 300° C bleibenden Rückstände macht 30,20 % aus. Von den Kohlenwasserstoffen finden sich in erster Linie die Glieder der Methanreihe und zwar hauptsächlich: Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Nonan und Dekan. Ausserdem sind in diesem Rohöle geringe Mengen von Aethylenen vorhanden, während die Naphtene ebenfalls und zwar in grösseren Mengen nachweisbar sind. Aromatische Kohlenwasserstoffe finden sich auch und zwar in ziemlicher Ausdehnung selbst in den niedriger siedenden Bestandteilen. Es liessen sich von denselben besonders: Isoxylol, Paraxylol, Pseudocumol und Mesitylen nachweisen. Höhere Kohlenwasserstoffe sowie organische Säuren konnten nur in geringen Mengen nachgewiesen werden.

Das ostgalizische Rohöl ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem westgalizischen sehr ähnlich; nur das spec. Gewicht liegt etwas höher und zwar bei 0,862, wie auch die Zähflüssigkeit grösser ist [12,17 bei + 50° C]. Der Gehalt an Pech bez. Asphalt beträgt bis zu 8,60 %; der Paraffingehalt aber nur 4,77 %. In der chemischen Constitution zeigen sich grössere Verschiedenheiten, indem nur 83,61 % Kohlenstoff; 11,80 % Wasserstoff, dagegen aber 3,92 %

Sauerstoff vorhanden sind; Schwefel ist nur bis 0,29 % nachweisbar; Stickstoff fehlt ganz. Hinsichtlich der Componenten ist der Gehalt an unter 150° siedenden Bestandteilen nur 18,47 %; von 150—300° gehen aber 49,33 % über und der Rückstand beträgt 32,09 %. Dem Wesen und der Art nach sind hier die Kohlenwasserstoffe die gleichen wie dort, nur die Mengen zeigten einige Unterschiede.

Das rumänische Erdöl, welches erst in den letzten Jahren besonders als Leuchtöl eine gewisse Bedeutung erlangt hat, ist von schwarzbrauner Farbe und bituminösem Geruche; bei + 50° C ist dasselbe 9,55 mal dickflüssiger wie Wasser von + 4° C; das spec. Gewicht liegt bei + 15° C bei 0,850; Wasser und sonstige mechanische Verunreinigungen waren 5,73 % vorhanden; Asphalt und Pech sind bis zu 9,11 % nachweisbar; Paraffin in fester Form findet sich bis zu 2,38 %; Flamm- und Zündpunkt liegen bei gewöhnlicher Temperatur. Was die Elementaranalyse anbelangt, so fanden sich: 82,98 % Kohlenstoff; 14,01 Wasserstoff und 2,60 % Sauerstoff; Schwefel war bis zu 0,27 %, Stickstoff aber gar nicht vorhanden. Bei der Destillationsprobe ergaben sich 21,23 % unter 150° C siedende Bestandteile; die Menge des Destillates bis 300° betrug 41,73 %, als Rückstand blieben 37,15 %. Hinsichtlich der Kohlenwasserstoffe, welche sich in dem rumänischen Rohöle befinden, ist zu bemerken, dass von der Methanreihe: Pentan, Hexan, Heptan und Oktan bis Heptadekan isoliert werden konnten; von den Gliedern der Aethylenreihe war lediglich Amylen isolierbar und auch Naphtene fanden sich uur in geringerer Ausdehnurg. Aromatische Kohlenwasserstoffe, welche als Nitroprodukte von Benzol, Toluol, Xylol und Mesitylen gekennzeichnet wurden, liessen sich in grösserer

Menge nachweisen; durch Nitrierung konnte sogar die Anwesenheit von Methylpentametylen, sowie von verschiedenen höheren Naphtenen festgestellt werden; organische Säuren waren ziemlich viel vorhanden.

Um ein übersichtliches Bild über die Art und Beschaffenheit der einzelnen Oele für sich und im Vergleiche mit einander zu bekommen, seien im folgenden die Versuchsergebnisse tabellarisch geordnet zusammengestellt und die besonders charakteristischen Eigenschaften bez. Unterschiede hervorgehoben.

Tabelle I

Lfd. Nr.	Probe Entnahme		Physikalische Eigenschaften				
			Äusseres Ansehen		spec. Gew. bei +15°C	Viskosität bei +50°C	Brennpunkt bei °C
	Ursprungs-Land	Fundort:	Farbe	Geruch			
1	Deutschland	Hannover „Wietze“	schwarzbraun	schwach bituminös	0,9410	15,35	52,0
2	do.	Hannover „Oelheim“	dunkelbraun	ziemlich scharflaugig	0,8930	12,51	37,5
3	do.	Elsass „Pechelbronn“	gelblich dunkelbraun	ziemlich scharf	0,8815	9,80	28,5
4	Nord-Amerika	Pennsylvania „Oilcreek“	braun	ziemlich schwach	0,7905	8,08	7 0
5	do.	West Canada „Bothwell“	dunkelbraun	schwach knoblauchartig	0,8490	10,57	15,0
6	do.	Californien „Hayward“	sehr dunkelbraun	ziemlich schwach	0,8340	11,69	17,5
7	Russland	Kaukasien „Baku“	dunkelbraun	eigenartig teerig	0,8750	14,33	30,0
8	Oesterreich Ungarn	Westgalizien „Gorlice“	grünlich schwarz	schwach zwiebelartig	0,8555	0,97	28,0
9	do.	Ostgalizien „Boryslaw“	grünlich schwarz	schwach zwieblich	0,8620	12,17	29,0
10	Rumänien	„Plojesti“	schwarz braun	ziemlich bituminös	0,8500	9,55	15,0

Je nach dem Fundorte zeigen alle Rohöle in ihren physikalischen Eigenschaften ziemlich grosse Verschiedenheiten; es lässt sich dies aber nicht nur bei den verschiedenen Ländern entstammenden Oelen feststellen, sondern auch die innerhalb bestimmter Bezirke gefundenen Produkte lassen teilweise garnicht unbedeutende Schwankungen erkennen. Es muss dem entsprechend gleich hier hervorgehoben werden, dass die in vor- und nachstehendem verzeichneten Resultate wohl Anhaltspunkte für den Typus eines Oeles im allgemeinen geben können, dass man aber entschieden zu weit ginge, wollte man auf Grund derselben einwandfreie Normen für die Beschaffenheit des Oeles einer bestimmten Fundstelle aufstellen.

Was die äusseren Erscheinungen, besonders die Farbe anbetrifft, so hat die Annahme, dass die leichteren Oele auch die helleren sind, in einzelnen Fällen, wie z. B. bei den pennsylvanischen Oelen, Berechtigung; andere Beobachtungen, wie z. B, bei den canadischen, kalifornischen und galizischen Oelen sprechen aber dagegen. Die Zahlen für das spec. Gew. liefern den Beweis, dass die deutschen Oele die grösste Dichte haben, während die pennsylvanischen am leichtesten sind; nach diesen kommen die beiden amerikanischen, wenn auch hier schon ziemliche Abweichungen hervortreten; es folgen die galizischen und rumänischen, deren Dichten ziemlich nahe bei einander liegen, und es bleibt noch das russische, das nach den deutschen Oelen das schwerste ist. Wie bei den Erdölen als solchen, so geben auch die spec. Gew. der aus denselben gewonnenen Destillate gleichviel wie weit oder enge die Fraktionsgrenzen sind, je nach der chemischen Natur und Anordnung der immer in wechselnden Mengen vorhandenen Kohlenwasserstoffe so wenig feste,

bez. charakteristische Werte, dass es mir nicht zweckmässig erschien, auf die Sache hier näher einzugehen und durch kritische Bemerkungen zu erläutern. Ebenso wenig lag Grund vor der Frage näher zu treten, ob die spec. Gewichte irgend welche Schlüsse hinsichtlich der chemischen Constitution der Oele und deren Destillate zulassen; denn abgesehen von der Verschiedenheit der einzelnen Bestandteile eines Erdöls selbst in engeren Fraktionen geben auch die Beeinflussung durch äussere Einwirkungen, wie Oxydation, Verdunstung etc. genügend Anhaltspunkte, um diese Frage zu verneinen und die Beantwortung derselben als wenig dankbar zu bezeichnen.

Ein bestimmter Zusammenhang zwischen spec. Gew. und Viskosität dürfte nicht bestehen, denn, wenn auch das spec. schwerste deutsche Oel eine bedeutend grössere Zähflüssigkeit zeigt als das leichte Oilcreek, so lässt sich auch auf der anderen Seite z. B. bei dem Vergleiche von den leichteren russischen mit dem schwereren Oelheimer bez. Pechelbronner Produkte weniger Uebereinstimmung erkennen. Ganz ähnliche Beobachtungen können gemacht werden, wenn man die Flammpunkte unter sich, bez. mit dem spec. Gew. und der Viskosität vergleicht; es steht auch hier fest, dass das specifisch leichteste, dünnflüssigste Oel am frühesten brennt, während der Flammpunkt des schwersten dickflüssigsten am höchsten liegt; daneben zeigen die beiden anderen Oele deutschen Ursprunges bei höherem specifischem Gewicht und auch etwas grösserer Viskosität höhere Flammpunkte als die specifisch leichteren und weniger viskosen Oele von Rumänien und auch Westgalizien. Abweichend davon lassen die Oele von Canada, Californien, Ostgalizien und besonders Kaukasien keinerlei systematische Uebereinstimmungen erkennen.

Handelt es sich somit darum, Oele verschiedenen Ursprunges auf ihre allgemeinen Eigenschaften zu prüfen, so dürfte es vollkommen genügen das spec. Gewicht genau zu ermitteln; die Bestimmung von Viskosität und Brennpunkt kann nur von informirender Bedeutung sein.

Tabelle II

Lfd. Nr.	Herkunft der Oele	Zusammensetzung im Allgemeinen				
		Gehalt an				
		Wasser	Mechanischen Verunreinigungen	Pechbez. Asphaltteilen	Paraffin	wirksamer Ölsubstanz
		in Prozenten				
1	Hannover „Wietze“	2,90	6,07	39,55	0,28	51,20
2	Hannover „Oelheim“	1,73	4,60	28,65	0,50	64,52
3	Elsass „Pechelbronn“	1,80	2,70	21,37	1.17	72,96
4	Pennsylvania „Oilcreek“	1,15	2,05	5,22	2,22	89,36
5	West-Canada „Bothwell“	1,34	2,66	12,08	3,46	80,46
6	Californien „Hayward“	2,04	4,96	13,48	3,31	76,21
7	Kaukasien „Baku“	1,95	3,50	7,15	1,03	86,37
8	West-Galizien „Gorlice“	4.08	5,92	10,72	6,03	73,25
9	Ost-Galizien „Borislaw“	3,77	4,81	8,60	4,77	78,05
10	Rumänien „Plojesli“	2,54	3,19	9,11	2,38	82,78

Der Gehalt an Wasser uud mechanischen Verunreinigungen ist zwar nicht von principiellem Werte, doch erscheint die Bestimmung derselben der Vollständigkeit halber angebracht. Eine Aufklärung über die Beschaffenheit irgend eines Oeles kann dieselbe deshalb schon nicht geben, weil die Art der Probeentnahme zu sehr in Berücksichtigung gezogen werden muss. Anders liegt die Sache betr. des Gehaltes an Pech- bez. Asphaltteilen, wenn auch derselbe bei zu verschiedenen Zeiten vorgenommenen Untersuchungen teilweise ziemliche Schwankungen erkennen liess; diese Substanzen sind nämlich in grossem Masse geeignet, besondes die Verwertbarkeit eines Erdöles für technische Zwecke zu beeinflussen; spec. für die über 300° C siedenden Bestandteile ist der Gehalt an solchen Stoffen von grösster Bedeutung, weil die daraus gewonnenen Schmieröle bei höherem Pech- bez. Asphaltgehalte den Anforderungen nicht mehr entsprechen, welche hinsichtlich Verminderung der Reibung und Schmierfähigkeit an dieselben gestellt werden. Speziell für Eisenbahnzwecke wird ein möglichst asphaltfreies Oel verlangt, da sonst die Schmiervorrichtungen aus Baumwolle sich mit der Zeit verhärten und eine entsprechend gleichmässige Zufuhr von Schmieröl hintangehalten wird, so dass durch erhöhte Reibung zu starke Erhitzung und sogenannte Warmläufer eintreten können. Der Gehalt eines Oeles an Pech- bez. Asphaltstoffen, — zu deren Mengen spec. Gewicht oder Viskosität in keinem bestimmten Verhältnisse stehen — scheint in dem Entstehungsprozess begründet zu sein und finden sich auch je nach der Bodenbeschaffenheit bald mehr bald weniger von diesen Stoffen in den einzelnen Oelen. Besonders reich daran sind die deutschen Oele; aus diesem Grunde werden dieselben

trotz der z. Z. nicht unbedeutenden Ausbeute — besonders in Hannover — nur in verhältnismässig geringen Mengen für Schmierzwecke herangezogen.

Man macht dies auch nur dadurch möglich, dass man die aus den vorerwähnten Gründen notwendigerweise abzuscheidenden Pech- bez. Asphaltstoffe, welche teils in gelöstem, teils in suspendiertem Zustande vorhanden sind und blos durch langwirrige und kostspielige Manipulationen entfernt werden können, nur in ihrer Hauptmenge zu beseitigen und den noch vorhandenen Ueberschuss durch Beigabe grösserer Mengen eines asphaltarmen Oeles, w. z. B. des russischen, auszugleichen sucht.

Was die in den einzelnen Oelen gefundenen Paraffinmengen anbelangt, so ist zu berücksichtigen, dass dieselben nicht identisch sind mit dem gewöhnlichen festen krystallinischen Paraffin sondern aus vaselin-ähnlichen Modifikationen bestehen, welche erst bei der Destillation in den entsprechenden krystallinischen Zustand übergehen. Dieses Paraffin, welches sich dementsprechend teils in stark viskoser, teils in schwer krystallinischer Beschaffenheit, hauptsächlich in den schweren über 300° C siedenden Bestandteilen der Oele findet, wurde nach der eingangs beschriebenen Methode ausgeschieden und liessen sich daraus durch Destillation, im Vakuum, durch Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse Kohlenwasserstoffe der Methanreihe von der Zusammensetzung $C_{25}H_{52}$—$C_{28}H_{58}$ isolieren. Der Gesamtgehalt an solchen Paraffinen ist deshalb bei Tabelle II schon angegeben, weil es keinen Hauptbestandteil der Erdöle ausmacht, sondern nur eine Art Beimengung darstellt. Die Mengen desselben sind in den einzelnen Oelen sehr verschieden; diejenigen deutschen Ursprungs sowie das russische enthalten

verhältnismässig wenig davon; die amerikanischen und rumänischen Oele dagegen sind schon bedeutend reicher daran; auffallend grosse Mengen enthalten die galizischen Ursprunges.

In irgend einem Zusammenhange zu den physikalischen Eigenschaften steht der Paraffingehalt nicht; derselbe ist in technischer Hinsicht besonders deshalb von Bedeutung, weil die aus den Erdölen gewonnenen Schmieröle, welche viel Paraffin enthalten, besonders im Eisenbahnbetriebe nicht einmal im Sommer gut Verwendung finden können, da sie schon bei einigermassen niedrigen Temperaturen zähflüssig und im Winter so dick salbenartig werden, dass ihre Schmierfähigkeit dadurch unter Umständen ganz aufgehoben wird. Die in Tabelle II noch angegebene sogenannte wirksame Oelsubstanz ist nicht auf Grund chemischer Untersuchung gefunden, sondern auf indirektem Wege durch Berechnung bestimmt; immerhin gibt dieselbe ein Bild der Menge der Stoffe, welche für ein Oel wertbestimmend sind.

Tabelle III

Lfd. Nr.	Herkunft der Oele	Elementarzusammensetzung					
		Gehalt an					
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff	Asche
		in Procenten					
1	Hannover „Wietze“	85,05	12,05	0	0,62	2 42	0,33
2	Hannover „Oelheim“	83,92	13,35	0	0,56	2,43	0,28
3	Elsass „Pechelbronn“	86,50	11,20	0,37	0,39	1,73	0,12
4	Pennsylvania „Oilcreek“	84,06	14,34	0	0,08	1,47	0,07
5	West-Canada „Bothwell“	84,94	12,36	0,19	0,29	2,27	0,13
6	Californien „Hayward“	85,38	11,94	1,08	0,34	1,07	0,21
7	Kaukasien „Baku“	85,57	12,07	Spur	0,18	2,04	0,16
8	Westgalizien „Gorlice“	84,23	12,62	0,30	0,30	2,11	0,23
9	Ostgalizien „Borislaw“	83,61	11,80	0	0,22	3,92	0,18
10	Rumänien „Plojesti“	82,98	14,01	0	0,27	2,60	0,14

Die Elementarzusammensetzung der filtrierten und entwässerten Oele zeigt in den Hauptbestandteilen d. i. im Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff keine bedeutenderen Abweichungen, so dass es nicht möglich erscheint, auf Grund der hiefür gefundenen Zahlen bebesondere Eigenschaften der einzelnen Oele zu kennzeichnen; diese Bestimmung ist weniger für die Art, als für das Wesen der Oele von theoretischer Bedeutung. Der Stickstoff fehlt bei einigen Oelen fast ganz; in dem Elsässer Oele aber sind gegenüber dem von Hannover verhältnismässig grosse Mengen davon nachweisbar. Auch das Oel von West-Canada, sowie das von Kalifornien und jenes von West-Galizien lassen denselben in ziemlicher Ausdehnung erkennen.

Der Schwefel, welcher sich hauptsächlich in den höher siedenden Fraktionen und Rückständen findet und in Form thiophenähnlicher Verbindungen enthalten sein dürfte, ist in allen Erdölen in wechselnden, teilweise nicht unbedeutenden Mengen nachweisbar. Am meisten davon enthalten die deutschen Oele, speziell die hannoveranischen, es folgen die kalifornischen und canadischen, welche annähernd ebensoviel haben, wie das westgalizische und rumänische Oel; verhältnismässig am geringsten ist der Gehalt davon in dem Oele von Ostgalizien und besonders dem vom Kaukasus. Ein gewisser Zusammenhang dürfte zwischen dem Schwefelgehalte und der Menge, der in Tabelle II aufgeführten Pech- bez. Asphaltteile bestehen, denn die dafür gefundenen Zahlen steigen, bez. fallen in fast ganz gleicher Weise.

Der Sauerstoff, welcher in den leichteren Destillaten fast vollkommen fehlt, in den mittleren Fraktionen sich als Ketone und Alkohole findet, in den Residuen aber in Form von isolierbaren Naphtensäuren von der

Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ vorkommt, findet sich in allen Erdölen in ziemlich grosser Menge, Am meisten davon enthält das ostgalizische Oel, annähernd gleiche Mengen finden sich in den hannoveranischen, canadischen und rumänischen Oelen, auch das westgalizische, elsässische und pennsylvanische Oel hat noch ziemliche Mengen davon; am wenigsten ist in dem kalifornischen Rohöle. Was den der Vollständigkeit halber ermittelten Aschengehalt anbelangt, so konnten in allen Fällen nur ganz geringe Mengen davon nachgewiesen werden; derselbe bestand nach der qualitativen Prüfung durchwegs aus Stoffen anorganischer Art und liessen sich besonders Kalk, Eisen, Thonerde, Arsen und Phosphor qualitativ ermitteln.

verte!

Tabelle IV

Lfd. Nr.	Herkunft der Oele	Fraktionirte Destillation in weiteren Grenzen				
		Siedebeginn bei:	Menge des Destillates:			Bemerkungen
			bis 150° C	von 150-300° C	über 300° C	
			in Procenten			
1	Hannover „Wietze“	147° C	1,20	18,71	80,00	Sämtliche Fraktionen wurden bei
2	Hannover „Oelheim“	143 „	2,03	32,25	65,63	gleicher Temperatur (+ 15° C)
3	Elsass „Pechelbronn“	107 „	10,80	30,30	58,70	gemessen bezw. gewogen. ←——→
4	Pennsylvania „Oilcreck“	77 „	26,84	38,92	34,18	Alle Destillationen über 150° C
5	Westcanada „Bothwell“	93 „	15,38	39,68	45,00	wurden bei vermindertem Drucke
6	Californien „Hayward“	100 „	11,88	44,52	43,32	(50 mm) durchgeführt.
7	Kaukasien „Baku“	95 „	14,70	42,16	42,92	In einzelnen Fälle wurden Controlversuche
8	Westgalizien „Gorlize“	90 „	20,84	48,90	30,20	mit Vakuum und Hempel'scher
9	Ostgalizien „Borislaw“	92 „	18,47	49,33	32,09	Glaskolonne zur Ausführung gebracht.
10	Rumänien „Plojesti“	85 „	21,23	41,73	37,15	

Die fraktionierte Destillation, durch welche die Menge der Destillate festgestellt wurde, welche für die technische Verwandbarkeit von besonderem Interesse sind, ergab, dass der Siedebeginn direkt von dem Gehalte an leichter siedenden Bestandteilen abhängig ist, sowie dass die bis zu 150° C übergehenden benzinartigen Stoffe bei den Hannoveraner-Oelen nur in äusserst geringen Mengen vorhanden sind, während das Elsässer-Oel, sowie das von Kalifornien schon um das fünf bis sechs fache mehr davon enthielten; die grösste Ausbeute daran ergab das pennsylvanische Oel; es folgten sodann mit Unterschieden von 5—11 % das rumänische, west- und ostgalizische, kanadische und kaukasische Oel. Zwischen 150—300°, d. i. die Fraktion, welche die besseren Leuchtöle repräsentieren sollte, gehen Mengen über, welche keineswegs in irgend einem Verhältnisse zu den leichteren Essenzen stehen. Die grösste Ausbeute davon lieferte das ostgalizische Oel, sehr nahe dabei steht das westgalizische, sodann folgt das kalifornische, das kaukasische, rumänische, kanadische und pennsylvanische, endlich kommt das von Oelheim, welches annähernd soviel enthält wie das von Pechelbronn. Die geringsten Mengen an Destillaten der Leuchtfraktion giebt das Wietze-Oel.

Beachtet man nun noch den über 300° C bleibenden Rückstand, aus welchem sich in erster Linie durch Raffination und eventuell weitere Destillation die Schmieröle verschiedener Qualität gewinnen lassen, so zeigt sich, dass die grösste Menge davon das Wietse-Oel enthält, während das westgalizische am wenigsten liefert; die übrigen Oele liegen mit mehr oder weniger grossen Unterschieden dazwischen.

Auffallend erscheint es, dass nicht in allen Fällen der Brennpunkt der einzelnen Oele von dem Gehalte

an leichter siedenden Bestandteilen abhängig ist; nur vereinzelt, wie z. B. bei den hannoverschen Oelen konnte dies constatiert werden; der Grund hierfür liegt wohl darin, dass die gewonnenen Destillate in dem einen Falle mehr Kohlenwasserstoffe enthielten, deren Siedegrenzen ziemlich nahe bei 150° C lagen, während es in dem anderen Falle umgekehrt war und sich mehr Kohlenwasserstoffe fanden, die bei 100° C und darunter siedeten. Daneben muss auch noch in betracht gezogen werden, dass selbst, wenn man darauf bedacht ist, immer unter ganz gleichen Verhältnissen zu arbeiten, doch Momente — wie z. B. der Umstand, dass Destillation und Entflammung nicht immer zu derselben Zeit und bei ganz gleichen Anfangstemperaturen vorgenommen werden können — unberücksichtigt bleiben und auch dadurch Fehler entstehen. Bei der grossen Bedeutung, welche das aus dem Erdöle gewonnene Leuchtöl hat, möchte ich zu der Fraktion von 150—300° C erläuternd beifügen, dass die in früheren Jahren übliche Gepflogenheit wirklich nur die Destillate für Leuchtzwecke heranzuziehen, welche zwischen 150 und 300° C übergehen, heute speziell bei den amerikanischen Oelen ganz ausseracht gelassen wird. Pennsylvanisches Brennöl, welches früher den Ruf hatte, das beste Leuchtöl zu sein, kommt jetzt als solches gar nicht mehr in betracht, denn die s. Z. sehr ergiebigen Quellen sind zum gössten Teile erschöpft und liefern kaum mehr nennenswerte Ausbeuten. Auch die neugefundenen Petroleumquellen in Amerika würden, wollte man ausschliesslich die zwischen 150 und 300° C siedenden Bestandteile heranziehen, nicht ausreichen, die immer noch sehr grosse Nachfrage zu decken. Um derselben gerecht zu werden, hilft man sich damit, dass man alle Destillate, welche zwischen 100 und 350°, bez-

sogar 400° C übergehen, für Leuchtzwecke heranzieht und von den unter 150 bez. über 300° C siedenden Bestandteilen gerade soviel beigiebt, dass der gesetzlich vorgeschriebene Abeltest noch eingehalten wird. Unter diesen Verhältnissen kann die Brennfähigkeit dieser Oele auch nicht mehr vollkommen entsprechen und äussert sich dies besonders dadurch, dass dieselben je nach dem Gehalte an leichteren Essenzen 3—4 Stunden lang genügende Lichtstärken zeigen, nachher aber unter dem Einflusse der schwereren Destillate von Stunde zu Stunde unter starker Kohlenabscheidung in der Leuchtkraft so nachlassen, dass diese nach etwa 8 stündiger Brenndauer kaum mehr halb so gross ist, wie ursprünglich. Wenn trotzdem das amerikanische Oel gegenüber den Oelen anderen Ursprunges, besonders dem russischem, sich das gösste Absatzgebiet erhalten hat, so liegt der Grund hiefür darin, dass das erstere selbst in der Destillation bis 400° C durchwegs aus einem Gemenge leichterer mehr lichtgebender Kohlenwasserstoffe besteht, als das letztere, selbst wenn bei demselben ausschliesslich nur Kernöle und gar keine über 300° siedenden Bestandteile herangezogen werden. Wenn einmal die z. Z. fast allgemein noch eingeführten Lampen für Petroleumbeleuchtung so umgeändert sind, dass die schwereren Kohlenwasserstoffe der russischen und ähnlichen Oele durch grössere Luftzufuhr den für ihre Verbrennung notwendigen Sauerstoff erhalten, kann das amerikanische Oel vielleicht verdrängt werden.

Tabelle V

Lfd. Nr.	Herkunft der Oele	Beginn der Destillation	Fraktionierte Destillation in engeren Grenzen									
			Menge des Destillates									
			bis 100°	100° bis 125°	125° bis 150°	150° bis 175°	175° bis 200°	200° bis 225°	225° bis 250°	250° bis 275°	275° bis 300°	üb 30
			in Prozenten									
1	Hannover „Wietze“	150°	0	0	1,08	1,50	2,30	2,65	2,48	4,35	7.17	79
				1,08		20,45						
2	Hannover „Ölheim“	141°	0	0	1,87	4,01	4,76	3,98	6,35	5,79	6,83	66
				1,87		31,72						
3	Elsass „Pechelbronn“	111°	0	3,13	7,40	6,64	5,42	6,01	4,53	4,67	3.90	59
				10,53		31,17						
4	Pennsylvania „Oilcreek“	76°	4,72	9,65	11,76	10,01	7,14	8,07	5,74	5,00	2,35	35
				26,13		38,31						
5	Westcanada „Bothwell“	95°	1,66	6,45	7,27	8,55	7,79	6,14	6,71	4,99	5.34	44
				15,38		39,52						
6	Californien „Hayward“	103°	0,79	5,11	6,07	8,43	9,19	7,87	6,85	6,60	5,71	4
				11,97		44,65						
7	Kaukasien „Baku“	100°	2,58	4,80	7,22	8,14	8,37	10,02	7,42	5,33	3,35	42
				14,60		42,63						
8	Westgalizien „Gorlice“	92°	3,22	6,49	10,75	12,30	12,77	8,69	6,82	5,05	3,38	30
				20,46		49,01						
9	Ostgalizien „Borislan“	95°	2,81	5,99	9,70	9,88	10,35	11,11	7,92	6,33	4,04	31
				18,50		49,62						
10	Rumänien „Plojesti“	87°	1,03	8,88	10,93	9,23	8,06	7,24	7,75	4,62	4,38	37
				20,84		41,28.						

Die hier durch die Fraktionierung von 25 zu 25° C erhaltenen Zahlen haben weniger technischen als vielmehr theoretischen Wert. Die Bestimmung wurde hauptsächlich deshalb ausgeführt, um durch Prüfung der einzelnen Fraktionen für sich und in wechselnden Gemengen sich eine ungefähre Vorstellung von der Verteilung der Kohlenwasserstoffgruppen machen zu können und das für die Isolierung einzelner Glieder dieser Gruppen notwendige Material zu haben; im übrigen diente sie auch noch als Controlle für die Fraktionierung in weiteren Grenzen und zeigen die unter den Parenthesen angegebenen Werte, dass die Resultate ziemlich gut mit einander übereinstimmen. In Tabelle VI sind die Zahlen angegeben, welche gefunden wurden, wenn — wie in dem ersten Teile dieser Abhandlung näher beschrieben — die bis 300° C übergehenden Bestandteile mit conc. Schwefelsäure behandelt und dadurch in 2 Gruppen — eine lösliche und eine unlösliche — geschieden waren. Aus diesen Resultaten lässt sich ersehen, dass in allen Oelen die unlöslichen sog. indifferenten Kohlenwasserstoffe vorherrschen und dass das pennsylvanische Oel am meisten davon enthält; etwas weniger — aber immer noch verhältnismässig grosse Mengen derselben — finden sich in dem russischen Oele; auch in dem Wietze-Oele lassen sie sich noch in beträchtlicher Ausdehnung nachweisen. Das Oelheimer Produkt zeigt fast ebensoviel von diesen indifferenten Kohlenwasserstoffen wie das von West-Canada und mehr als die Oele von Pechelbronn, West- und Ostgalizien, bei welchen die nachgewiesenen Mengen immer noch bedeutend mehr als die Hälfte aller vorhandenen ausmachen, am wenigsten davon hatten die Oele von Californien und Rumänien.

Tabelle VI

Lfd. Nr.	Herkunft der Oele	Gehalt an Kohlenwasserstoffen		Bemerkungen
		indifferent	different	
		in Volumprocenten		
1	Hannover „Wietze“	72,60	27,40	Die indifferenten Kohlenwasserstoffe
2	Hannover „Ölheim“	69,00	31,00	umfassen die Glieder der Methanreihe und die Naphtene (Hexahydrüre)
3	Elsass „Pechelbronn“	63,80	36,20	
4	Pennsylvania „Oilcreek“	85,40	14,60	Unter differenten Kohlenwasserstoffen sind verstanden:
5	Westcanada „Bothwell“	70,00	30,00	Die Äthylene, Benzole u. sonstige ungesättigte Kohlenwasserstoffe.
6	Californien „Hayward“	58,40	41,60	
7	Kaukasien „Baku“	77,00	23,00	
8	Westgalizien „Gorlice“	65,20	34,80	
9	Ostgalizien „Borislaw“	67,40	32,60	
10	Rumänien „Plojesti“	55,20	44,80	

In Tabelle VII habe ich versucht übersichtlich darzustellen, in welchen Mengen die durch Isolierung und Prüfung einzelner Glieder identifizierten Kohlenwasserstoffreihen in den verschiedenen Erdölen vorhanden sind. Es war eigentlich meine Absicht, zahlenmässige Belege dafür zu geben, allein trotz aller Bemühungen ist es mir nicht gelungen, Resultate zu bekommen,

welche in ihrer Gesamtheit annähernd wieder die Menge der für die Trennung ursprünglich angewandten Substanzen ergaben. In den meisten Fällen waren die Zahlen für die differenten Kohlenwasserstoffe gegenüber den in Tabelle VI angegebenen Gesamtwerten zu hoch und muss wohl angenommen werden, dass in einzelnen der engeren Fraktionen, welche für die Versuche herangezogen wurden, vielleicht infolge einer eigenartigen Constellation der vorhandenen Kohlenwasserstoffe sonst indifferente Bestandteile, wie besonders Naphtene teilweise in Lösung gegangen sind. Unter diesen Umständen erschien es mir zweckmässiger an der Hand der mehrfach durchgeführten Beobachtungen die vorhandenen Mengen schätzungsweise wiederzugeben und so geordnet zusammenzustellen, dass es möglich ist eine entsprechende Uebersicht über die Ausdehnung der einzelnen Kohlenwasserstoffreihen zu bekommen.

verte!

Tabelle VII

Lfd. Nr.	Herkunft der Oele	Verteilung der Kohlenwasserstoffe: Menge vom Typus der: Methane Verbindungen C_nH_{2n+2}	Äthylene C_nH_{2n}	Naphtene ($C_nH_{2n-6} + H_6$)	Benzole C_nH_{2n-6}	Terpene C_nH_{2n-4}	Acetylene C_nH_{2n-2}	Kohlenwasserstoffreiche Verbindungen C_nH_{2n-8} C_nH_{2n-10}
1	Hannover „Wietze“	ziemlich	wenig	viel	ziemlich wenig	wenig	sehr wenig	wenig
2	Hannover „Oelheim“	ziemlich wenig	ziemlich wenig	viel	ziemlich	sehr wenig	sehr wenig	sehr wenig
3	Elsass „Pechelbronn“	ziemlich viel	ziemlich	ziemlich wenig	ziemlich	sehr wenig	ohne	sehr wenig
4	Pennsylvania „Oilcreek“	sehr viel	wenig	sehr wenig	wenig	ohne	ohne	ohne
5	Westcanada „Bothwell“	viel	ziemlich	wenig	ziemlich	ohne	sehr wenig	ohne
6	Californien „Hayward“	ziemlich viel	ziemlich	wenig	ziemlich viel	ohne	ziemlich wenig	ohne
7	Kaukasien „Baku“	wenig	wenig	sehr viel	wenig	sehr wenig	wenig	sehr wenig
8	Westgalizien „Gorlice“	ziemlich	ziemlich wenig	ziemlich viel	ziemlich	ohne	sehr wenig	ohne
9	Ostgalizien „Borislaw“	ziemlich	wenig	ziemlich viel	ziemlich	ohne	ohne	ohne
10	Rumänien „Plojesti“	ziemlich	wenig	ziemlich	ziemlich viel	ohne	sehr wenig	ohne

Rückblickend möchte ich in Ergänzung der schon von Fall zu Fall gegebenen Erläuterungen speciell hinsichtlich der deutschen Oele noch einige Bemerkungen mehr allgemeiner Art hinzufügen. Ihrer natürlichen Beschaffenheit nach, sowie in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Oele deutschen Ursprungs gegenüber den damit in Vergleich gezogenen, anderen Ländern entstammenden Erdölsorten nicht unbedeutende Ab-

weichungen, nur in der chemischen Constitution lässt sich in soferne eine gewisse Uebereinstimmung erkennen, als alle untersuchten Erdöle aus wechselnden Gemengen von Kohlenwasserstoffen bestehen und nicht nur ein Gemisch einfach homologer Kohlenwasserstoffreihen vorliegt, sondern vielmehr auch die einzelnen Bestandteile ihrer chemischen Natur nach weitgehende Verschiedenheiten aufweisen. Die aus Hannover stammenden Oele zeigen jedoch in der Art der nachgewiesenen Kohlenwasserstoffgruppen viel weniger Gleichmässigkeit als z. B. die amerikanischen und russischen Oele, bei welchen fast immer gleich grosse Mengen von ein oder höchstens zwei Typen der Kohlenwasserstoffe hervortreten. Am meisten aber zeigt sich die Eigenart der Erdöle von Hannover und in gewisser Hinsicht auch derjenigen aus dem Elsass, wenn man die Verwendbarkeit für technische Zwecke in betracht zieht.

Der Wert eines Erdöles bestimmt sich in erster Linie aus der Menge der Destillate, welche für Leuchtzwecke herangezogen werden können. Bei den genannten deutschen Oelen aber sind dieselben in so geringer Menge vorhanden, dass deren Ausbeutung kaum nutzbringend sein dürfte. Um wenigstens einige Anhaltspunkte zu bekommen, stellte ich mir durch Destillation und ausgiebigste Raffination aus Wietzer und Oelheimer Rohöl je etwa 500 gr Brennöl dar und unterwarf diese Proben einer eingehenden Prüfung. Es zeigte sich, dass sie in gewöhnlichen Lampen nur mit verhältnismässig geringer Leuchtkraft brannten und erst dann einigermassen lichtgebend erschienen, wenn sie in für russisches Petroleum gearbeiteten Lampen mit grosser Luftzufuhr verbrannt wurden. Des weiteren war dabei zu konstatieren, dass die Lichtstärken nicht — wie bei

den russischen Oelen, welche auch nach zehnstündigem Brennen noch annähernd gleiche Leuchtkraft wie anfangs hatten, und nur ganz wenig Kruste ansetzten — konstant blieben, sondern ähnlich den gewöhnlichen amerikanischen Oelen von Stunde zu Stunde etwas nachliessen und sich nicht unbedeutende Kohlenabscheidung zu erkennen gab. Etwas besser erwies sich in dieser Hinsicht das aus Pechelbronner Oel hergestellte Brennöl, doch zeigt auch dieses so wenig günstige Eigenschaften, dass es keinesfalls als „gutes Brennöl“ qualifiziert werden kann. Der Hauptverwendungszweck der deutschen Oele könnte somit nur in der Verwertung der Rückstände bestehen. Da aber — wie früher schon ausgeführt — die grossen Pech- bezw. Asphaltmengen die Verarbeitung dieser Rückstände für Schmierzwecke stark beeinträchtigen, werden sich nur dann grössere Vorteile daraus ziehen lassen, wenn es gelingt die abgeschiedenen Pech- bezw. Asphaltteile für Heizzwecke verwendbar zu machen. Unter den gegebenen Verhältnissen sind die deutschen Oele zur Zeit kaum im stände mit einem bekannteren Oele anderen Ursprunges in aussichtsvolle Konkurrenz zu treten.

Anhang.

Die Destillate der verschiedenen Erdöle in ihrer Verwendung als „Leucht-Petroleum.“

Ausgehend von der Tatsache, dass das aus den verschiedenen Erdölen durch Destillation und Raffination gewonnene Brennpetroleum trotz Gasglühlicht, Elektrizität, Acetylen und verschiedener anderer in den letzten Jahrzehnten neu gefundener bezw. erfundener Lichtquellen immer noch ein sehr grosses Verbrauchsgebiet beherrscht und wohl auch niemals — besonders aus dem Kleinbetriebe und dem Haushalte — ganz verdrängt werden kann, also ein andauerndes Interesse erheischt, möchte ich in folgendem anschliessend an die Schlussfolgerungen vorstehender Arbeit und in Ergänzung bezw. zur Bestätigung derselben auf die Versuchsergebnisse näher eingehen, welche ich bei der praktischen Erprobung der einzelnen für Leuchtzwecke bestimmten Petroleumsorten erhalten habe.

Zur Kennzeichnung der Art und Beschaffenheit der für diese Untersuchungen verwendeten Destillate möchte ich bemerken, dass — wie schon am Schlusse vorstehender Abhandlung angedeutet — es mir nicht gelang ein dem Wietzer Rohöle entstammendes Brennöldestillat direkt aus einer Fabrik zu erhalten; auf meine Anfragen hin wurde mir der Bescheid, dass zu wenig lichtgebende Essenzen vorhanden seien, um die fabrikmässige Ausbeute derselben als lohnend erscheinen zu lassen. Ich sah mich deshalb gezwungen, mir selbst eine entsprechende Probe herzustellen. Nachdem es aber unmöglich erschien auch aus einer grösseren Menge Rohöl durch Destillation bis zu 300° C ein für vergleichende

Brennversuche geeignetes Quantum zu bekommen, versuchte ich bei Steigerung der Temperatur bis auf 400° C die nötige Menge zu destillieren und dieselbe durch genügende Raffination mittelst Schwefelsäure und Natronlauge brennfähig zu machen. Wenn ich auch äusserst vorsichtig dabei zu Werke ging und bestrebt war, soweit es die Laboratoriumverhältnisse gestatteten, möglichst conform dem Fabrikbetriebe zu arbeiten, so muss doch mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass das von mir aus Wietzer-Rohöl hergestellte Brennöl teilweise noch andere Eigenschaften besitzt, als ein durch Destillation und Raffination im grossen gewonnenes; jedenfalls aber konnte mit dem erhaltenen Destillate nachgewiesen werden, welche charakteristischen Momente dasselbe für sich beansprucht und inwieweit es den Anforderungen entspricht, welche an ein brauchbares Brennöl gestellt werden. Die anderen angeführten Sorten von Petroleum sind entweder aus den Destillerien und Raffinerien selbst, oder sie stammen wenigstens von Bezugsquellen des Inlandes, welche ausreichende Garantie für die Identität derselben bieten. Ich habe die Proben so ausgewählt, dass in erster Linie durch die Untersuchung derselben die Beschaffenheit und Eigenart jeder einzelnen in entsprechender Weise gekenntzeichnet werden konnte, daneben aber auch soweit als möglich die Brennöle so in das Bereich der Prüfung gezogen wurden, wie sie im täglichen Leben die grösste Verwendung finden.

Da es sich hiebei nur darum handeln sollte, festzustellen, inwieweit die einzelnen Destillate den allgemeinen Anforderungen der Praxis entsprächen, konnte ich davon absehen, durch Berücksichtigung der Lampenconstruction, Dochtbeschaffenheit etc. den verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenheiten der einzelnen

Versuchsöle Rechnung zu tragen; es erschien mir vielmehr zweckmässiger alle Oele unter ganz gleichen Verhältnissen zu prüfen und die Unterschiede rückschliessend auf die gleichen Grundbedingungen klarzulegen.

Zur Erzielung möglichst richtiger Vergleichszahlen verwendete ich für die Brennversuche deshalb nur Lampen, welche in Austattung und Dimensionierung der einzelnen Teile einander vollkommen entsprachen und deren Glasbassings 550 ccm Oel von + 15° C fassten; dieselben besassen sogenannte 10‴ Rundbrenner, der Cylinderdurchmesser betrug im Lichten 3,93 mm, die Cylinderlänge war 250 mm und vom unteren Ende des Cylinders bis zur Einschnürung liess sich ein Abstand von 46 mm nachweisen; die Breite des Dochtes betrug 48,8 mm, dessen Länge 210 mm. Nachdem der Docht scharf beschnitten war, wurde die Lampe ohne Cylinder aber mit Gallerie und Docht genau gewogen, bis zu 5 mm unterhalb des Beginnes des Glasbassinzapfens mit Petroleum von + 15° C gefüllt und das Gewicht wieder ermittelt. Nachdem ich soweit als möglich den Docht an allen Stellen zu gleicher Zeit in Brand gesetzt hatte, stellte ich die Flammenhöhe so ein, dass dieselbe nur bis zur Cylindereinschnürung reichte; war nach etwa 15 Minuten die Dochthülse entsprechend angewärmt, so schraubte ich langsam aber andauernd höher, um schliesslich auf die grösstmögliche Höhe zu kommen. Als Grenze hiefür nahm ich den Punkt an, bei welchem die Spitze der Flamme leicht zu zucken begann, bez. sich Neigung zur Russabscheidung zeigte. Die in dieser Weise eingestellte Flammenhöhe betrug vom Ende des Brandrohres bis zur äussersten Spitze durchwegs 87—90 mm. Hatte die Lampe unter Hintanhaltung aller äusseren Einflüsse 2 Stunden lang ge-

brannt, wurden zum ersten male photometrische Messungen vorgenommen. Als Instrument für die Ermittlung der Lichtintensität diente ein Bunsen'sches Photometer verbesserter Construction, welches sowohl die Lichtstärke direkt ablesen liess, als auch eine Einteilung an der Photometerbank trug, an der Hand welcher, — nach dem physikalischen Prinzipe, dass die Helligkeiten zweier Lichtquellen, welche verschiedene Flächen gleich hell beleuchten, sich verhalten wie die Quadrate ihrer Entfernungen von diesen Flächen, — die Leuchtkraft berechnet werden konnte. Um ganz sicher zu gehen, stellte ich die Lichtstärke immer nach beiden Richtungen hin fest. Die als Lichteinheit dienende Normalflamme wurde als feststehend betrachtet und bestand in einer Amylacetatlampe nach Hefner-Alteneck. Für vergleichende Untersuchungen wurde in einzelnen Fällen auch die Paraffinkerze des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner herangezogen. Unter Berücksichtigung der durch die Lichtcommission des deutschen Vereins für Gas- und Wasserfachmänner veröffentlichten vergleichenden Zusammenstellung über die Unterschiede zwischen den einzelnen Lichteinheiten[1]) zeigten sich aber bei der Umrechnung nur unbedeutende Abweichungen und gaben dieselben deshalb zur weiteren Beachtung keinen Anlass. Was die Ablesung der Lichtstärke anbetrifft, so geschah dies in der Weise, dass zuerst — mit beiden Augen offen — der Punkt gesucht wurde, bei welchem der Fettfleck auf beiden Seiten des Papierschirms nicht mehr wahrnehmbar schien, hierauf wurde das eine Auge geschlossen und mit dem anderen dieser Grenzpunkt festgestellt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate liessen im grossen und

[1]) Dingl. polyt. Journal 1891—271—68.

ganzen nur geringe Fehlerquellen erkennen, jedoch konnte auch ich beobachten, dass beim Arbeiten mit nur einem Auge sich bei den in kurzen Zwischenräumen vorgenommenen Controlablesungen fast keine Unterschiede zeigten, während beim Offenhalten beider Augen sich meistenteils geringe Abweichungen constatieren liessen.[1]) Die Ablesungen fanden in der Hauptsache nur nach 2, 3, 5 und 10 Stunden statt. Durch ausgedehnte vergleichende Untersuchungen habe ich festgestellt, dass diese Zeitunterschiede vollkommen genügen, um die für die Beurteilung der Leuchtkraft gesuchten Mittelwerte in vollkommen entsprechender Genauigkeit zu erhalten. Erläuternd möchte ich beifügen, dass die erste Lichtmessung deshalb erst nach 2 Stunden vorgenommen wurde, weil ich nachweisen konnte, dass nach dieser Zeit das Oel in den Bassins in allen seinen Molekülen ganz gleiche Temperatur angenommen hatte und infolgedessen der Aufstieg im Dochte erst von da an so stattfand, wie es für eine möglichst einwandfreie Bestimmung der Lichtstärke notwendig erschien. Um sodann zu ermitteln inwieweit die Gesamt-Brenndauer auf das Mittel der Lichtstärke von Einfluss ist, liess ich einige Lampen im ganzen nur 3, andere nur 5 und wieder andere 7 bez. 8 Stunden brennen, photometrierte nach Ablauf einer jeden Stunde, in manchen Fällen auch schon nach 30 Minuten, und berechnete daraus den Mittelwert für die Leuchtkraft. Die in dieser Weise mit ein- und demselben Oele unter ganz gleichen Verhältnissen vorgenommenen Versuche ergaben nun stets von einander abweichende Resultate, deren Unterschiede sich um so grösser zeigten, je kürzer die Brenndauer war. In Berücksichtigung

[1]) Mitteilungen v. Nichols-Dingler polyt. Journal 1889—274—542.

dieser Beobachtungen legte ich bei allen Versuchen eine Brenndauer von genau 10 Stunden zu Grunde, weil nach dieser Zeit die Oele in den Versuchslampen soweit verbrannt waren, dass der Aufstieg in dem Dochte nicht mehr gleichmässig genug stattfinden konnte und durch erhöhte Temperatur an dem oberen Ende der Brandröhre die Dochte ins Glühen kamen.

Längere und zeitraubende Untersuchungen erforderte die Lösung der Frage, ob es für die Beurteilung des Leuchtwertes eines Petroleums besser sei, die Flamme, nachdem sie auf die grösstmögliche Höhe eingestellt ist, während des ganzen 10 stündigen Versuches sich selbst zu überlassen und nicht zu regulieren, oder ob es geboten erschiene, die Flamme nach Ablauf einer bestimmten Zeit, also nach 2, 3, 5 oder mehr Stunden, immer wieder auf die Normalhöhe zu fixieren. Ich machte nach allen Richtungen hin Versuche und kam zu der Ueberzeugung, dass die übereinstimmendsten und den Leuchtwert eines Petroleums am besten kennzeichnenden Resultate sich dann ergaben, wenn nach Ablauf von 2 Stunden, während welcher Zeit die Flammenhöhe nur bei ganz minderwertigen Petroleumsorten, und auch da nur äusserst wenig zurückgeht, nach dem Photometrieren die Flammen soweit als nötig wieder auf die ursprüngliche Höhe genau eingestellt und bis zum Ende des Versuches vollständig unreguliert sich selbst überlassen werden. Alle von mir gemachten Versuche sind dementsprechend ausgeführt worden. Betreff der Photometer-Ablesungen möchte ich bemerken, dass nicht nur nach 2, 3, 5 und 10 Stunden, sondern durchwegs von Stunde zu Stunde gemessen wurde, und somit die in den diesbezüglichen Rubriken angegebenen Zahlen eigentlich nur die Grenzwerte für die nach 2, 3, 5 und 10 Stunden gefundenen Licht-

stärken angeben. Der besseren Uebersicht und Einfachheit halber hielt ich es für geboten, die Veranschaulichung lediglich in der nachfolgenden kürzeren Zusammenfassung zu bringen und unterliess es deshalb auch die vor jedem Phonometerversuche abgemessene Flammenhöhe zu notieren, indirekt ist dieselbe ja durch die etwaige Abnahme der Lichtstärke zum Ausdrucke gebracht. Wie schon früher angedeutet, sind die Versuchslampen nach dem Reinigen und Einfüllen genau gewogen worden, dasselbe geschah auch nach jeder Photometrierung; es geben aber die unter den Rubriken „Verbrauch nach 2, 3, 5 und 10 Stunden“ in den Tabellen aufgeführten Zahlen auch unter die Grenzwerte ohne Berücksichtigung der stündlichen Wägungen an. Hiebei erschien es mir notwendig die Unterschiede festzustellen, welche sich ergeben, wenn der Verbrauch eines Oeles in der Weise bestimmt wird, dass die Lampe während des ganzen Versuches nicht ausgelöscht und auf die höher gewordene Temperatur bez. das dadurch beeinflusste spec. Gewicht des Oeles keine Rücksicht genommen wird, sowie wenn anderseits die Lampe vor jeder Wägung verlöscht, zum Erkalten gebracht und dann erst das Gewicht ermittelt wird, wenn also das Oel bei den Wägungen immer die gleiche Temperatur besitzt. Ich konnte nachweisen, dass sich Abweichungen meist bis zu 1 gr pro Stunde, teilweise aber auch bis zu 2 und 3 gr ergaben und es dementsprechend notwendig ist, iür unter allen Umständen richtige Ermittlungen den Verbrauch durch Wägen bei immer gleichen Temperaturen ($+ 15^0$ C) vorzunehmen. Handelt es sich aber wie in dem vorliegenden Falle nur um vergleichende Untersuchungen, so erscheint es — abgesehen von dem Umstande, dass unter den vorerwähnten Verhältnissen neben dem Verbrauche nicht

auch gleichzeitig die Lichtstärke in entsprechender Weise ermittelt werden konnte, — schon deshalb nicht notwendig stets auf gleiche Temperaturen Rücksicht zu nehmen, weil — wie nachgewiesen — die Fehlergrenzen bei den einzelnen Wägungen sich meist innerhalb bestimmter Grenzen bewegen; nach 3 stündigem Brennen die Wärme der Versuchsöle durch die Brenndauer nur mehr verhältnismässig wenig beeinflusst wird und nach Beendigung der Brennversuche der Verbrauch an und für sich mit und ohne Berücksichtigung der Temperatur festgestellt werden kann.

Um einen Vergleich ziehen zu können, inwieweit die physikalischen und eventuell auch chemischen Eigenschaften eines Leuchtzwecken dienenden Erdöldestillates geeignet sind Aufschluss über das Verhalten derselben in der Praxis zu geben, habe ich in der folgenden Zusammenstellung neben den Zahlen für Lichtstärke und Verbrauch auch noch ziffermässige Belege für das spec. Gewicht, den Flammpunkt, die Schnelligkeit des Aufstieges im Dochte, die Viskosität, den Beginn des Siedens, den Gehalt an leichter und schwerer siedenden Componenten und endlich für die Menge des vorhandenen Schwefels angegeben. Der Hauptsache nach wurden diese Bestimmungen in ganz gleicher Weise durchgeführt wie dies bei den Rohölen näher ausgeführt ist.

Bei Ermittlung des spec. Gewichtes erschien es geboten, möglichst rasch zu arbeiten, da die Destillate verhältnismässig noch schneller und intensiver als die Rohöle durch längeres Stehen an der Luft selbst bei normaler Wärme in ihrer Dichte beeinflusst werden; in einzelnen Fällen konnte ich schon nach 4—5 Stunden eine Zunahme des spec. Gewichtes bis 0,004 constatieren. Der Flammpunkt wurde durch Controlversuche mittelst

des nach Verordnung des Reichsgesundheitsamtes vom 24. Februar 1882[1]) für die Petroleumprüfung eingeführten Abel-Apparates genau nach den gegebenen Vorschriften bestimmt und auf 760 mm Barometerstand berechnet.

Um nachweisen zu können, innerhalb welcher Zeit die Versuchsöle in vollkommen gleichartig gearbeiteten Dochten aufsteigen, füllte ich immer gleich grosse 500 ccm fassende Glascylinder mit Fuss von 56 mm lichter Weite bis zur Marke 200 mit den zu prüfenden Brennölen, welche der besseren Beobachtung wegen mittelst Anilinfarbstoff (Sudan I) rotgefärbt waren. Hierauf wurde in jedes Gefäss ein 21 cm langer und 49 mm breiter Docht, welcher an einem Glasstabe befestigt war, gehängt und mittelst Sekundenuhr die Aufstiegzeit bis zu der an dem oberen Ende der Dochte eingenähten blauen Marke beobachtet.

Die Bestimmung der Viskosität und des Siedebeginnes, sowie die Durchführung der Destillation zur Ermittlung der leichter und schwerer siedenden Bestandteile unter Berücksichtigung der herrschenden Barometerstände gaben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass, wie auch die Ermittelung des Schwefelgehaltes in ganz gleicher Weise durchgeführt werden konnte, wie in der Abhandlung Seite 15 ausführlicher beschrieben ist.

Da es sich hier, wie schon früher gesagt, nur darum handeln soll, das Verhalten dieser Erdölprodukte in der Praxis näher zu beleuchten, glaubte ich von weiteren Untersuchungen Abstand nehmen zu können und gehe deshalb zu der tabellarischen Zusammenstellung der durch die Untersuchungen gefundenen Zahlenwerte über:

---

[1]) Chemiker Zeitung 1882 S. 446.

Lfd. Nr.	Nähere Bezeichnung der Petroleum Probe	Äussere Merkmale		Spec. Gew. bei +15°C	Viscosität bei +20°C bez. auf Wasser von +4° C	Flammpunkt nach Abel bei 760mm Bar.	Gehalt an Schwefel in Prozenten	Destillations-Probe			
		Farbe	Fluorescenz					Beginn des Siedens bei +°C	Menge d. Destill bis 150° in Prozenten	150° b. 300°	über 300°
1	Pennsylvanisch vom Jahre 1893 Qualität I	schwach gelblicher Stich	schwach blau	0,7835	1,0464	33,8	0,0149	69,0	2,554	94,361	3,085
2	Pennsylvanisch vom Jahre 1895 Qualität II	hell goldgelb	bläulich violett	0,7958	1,1312	22,5	0,0347	75,0	10,775	63,383	25,842
3	Amerikanisch „Watherwhite“	schwach hellgelb	schwach hellblau	0,7904	1,0734	37,5	0,0186	71,0	5,173	88,667	6,160
4	Amerikanisch „Kaiseröl“	schwach hellgelb	schwach hellblau	0,7913	1,0795	34,7	0,0211	72,0	7,203	84,863	7,934
5	Amerikanisch „Standardwhite“	hell goldgelb	hellblau violett	0,7977	1,2001	21,2	0,0374	79,5	15,888	50,122	33,990
6	Russisch „Kerosin A“	fast farblos	sehr schwach blau	0,8100	1,0336	29,5	0,0501	87,0	12,955	85,020	1,025
7	Russisch „Kerosin B“	schwach hellgelb	schwach blau	0,8248	1,0809	31,2	0,0742	93,5	9,998	82,837	7,165
8	Galizisch „Marke a“	hell gelblich	schwach blauviolett	0,8000	0,0558	27,1	0,1007	84,5	10,139	86,100	3,761
9	Galizisch „Marke b“	hellgelb	blauviolett	0,8122	1,1202	24,4	0,1033	90,0	17,073	67,327	15,600
10	Rumänisch „Electoral“	schwach hellgelb	schwach hellblau	0,8067	1,0547	25,2	0,0874	84,0	20,112	74,424	5,464
11	Elsässisch „Pechelbronn I“	hellgelb	blauviolett	0,8293	1,2113	28,6	0,1367	92,0	11,239	77,386	11,375
12	Elsässisch „Pechelbronn II“	hellgoldgelb	blauviolett	0,8441	1,5144	39,0	0,1803	101,5	2,389	66,925	30,686
13	Hannoveranisch „Ölheim“	goldgelb	dunkelblauviolett	0,8663	1,7338	44,3	0,2112	114,5	1,960	58,526	38,514
14	Hannoveranisch „Wietze“	dunkel goldgelb	dunkel blauviolett	0,8959	2,0039	50,1	0,2558	132,0	1,118	49,368	48,514

kes ck- nd	Brennversuche												Menge der abgeschiedenen Kruste in Gramm
	Aufstieg im Dochte nach Secunden	Lichtstärke in Normalkerzen nach Stunden				im Mittel	Oel-Verbrauch nach Stunden: in Grammen				pro		
		2	3	5	10		2	3	5	10	Stunde	Kerzenstunde	
32	220	13,8	13,6	13,1	12,5	13,25	61,04	90,05	148,88	296,06	29,606	2,235	0,021
05	347	13,5	12,4	10,0	8.0	10,98	70,38	98,49	155,36	287,92	28,792	2 622	0,101
08	253	14,2	13,9	12,5	10,1	12,68	63,59	96,08	160,00	311.92	31,192	2,460	0,036
12	275	13,9	13,3	11,7	9,6	12,13	61,99	92,75	152.87	300,79	30,079	2,480	0,040
12	366	13,6	12,3	9,7	6,8	10,60	80,07	117,54	179,75	299,93	29.993	2,829	0,143
36	208	12,7	12,7	12,0	10,8	12,05	60,16	91,13	145,94	293,33	29,333	2,434	0,014
23	262	11,8	11,2	9,9	8,4	10,33	57.62	85,05	140,22	283,57	28.357	2,745	0,038
37	241	12,5	12,1	11,0	9,6	11,30	60,82	89,97	149,88	296,10	29.610	2,620	0,023
02	332	12,2	11,4	10,2	8,2	10,50	63,38	91,27	147,18	289,53	28.953	2,757	0,055
36	237	13,0	12,7	10,8	9.3	11,45	66,25	97,03	153.55	294,42	29,442	2.571	0,030
38	300	11,9	10,8	9.5	7,7	9,98	57,77	81,84	139,96	277,59	27,759	2,782	0,051
38	438	10,7	9,8	8,3	6,2	8,75	50.64	75,00	123,68	248,82	24,882	2,844	0.222
.1	463	9,0	8,2	7,0	4,7	7,23	45,58	68,14	113,33	217,76	21,776	3,012	0,360
.1	637	7,9	6,8	4,4	1,9	5,25	39,41	56,60	93.72	172,29	17,229	3,282	0,527

Bei eingehendem Vergleiche der in vorstehender Tabelle zusammengestellten Prüfungsergebnisse lassen sich Folgerungen der verschiedensten Art sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung, wie Wechselwirkung, welche zwischen den Resultaten der einzelnen Prüfungsarten besteht, als auch betreff der Einflüsse, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften auf die Brenn- und Leuchtfähigkeit ausüben, ziehen. Da aber die in diesem Anhange geschilderten Untersuchungen und Prüfungen — wie schon früher erwähnt — in erster Linie den Zweck haben sollen, die Unterschiede, welche hinsichtlich der praktischen Verwendbarkeit zwischen den aus verschiedenen Rohölen gewonnenen Brennölen bestehen, hervorzuheben, beschränke ich mich betreff der theoretischen Schlüsse darauf, den Zusammenhang derselben mit den Erfahrungen der Praxis zu kennzeichnen und folgendes zu constatieren:

Das äussere Ansehen eines Oeles speziell die Farbe, weniger die Fluoreszenz bieten in Rücksicht auf die Beschaffenheit eines Oeles nur in soferne gewisse Anhaltspunkte als angenommen werden kann, dass je dunkler (gelber) ein Oel ist, desto mehr schwere Bestandteile vorhanden sind, welche die Brennfähigkeit ungünstig beeinflussen. Das spec. Gewicht giebt in erster Linie Aufschluss über den Typus eines Oeles, dient also hauptsächlich Identitätsnachweisen; im Vergleiche mit den Siedetemperaturen zeigt es in soferne eine gewisse Gleichartigkeit, als es mit denselben sich in auf- bez. absteigender Bewegung befindet. Irgend welche bestimmende Momente für die lichtgebenden Eigenschaften gibt das spec. Gewicht nicht, nur für den Fall, dass die Leuchtkraft einzelner engerer Fraktionen von Brennölen bestimmt werden sollte, könnte es direkt als Charakteristicum für die Capillarität d. h. für die Höhe des Aufstieges im Dochte dienen.

Einen nicht zu unterschätzenden Faktor für die Beurteilung der Brennfähigkeit bietet der Flüssigkeitsgrad oder die Viskosität. Ich konnte nachweisen, dass derselbe direkt bestimmend für die Schnelligkeit des Aufstiges im Dochte und dementsprechend — in gewissem Sinne die vorgenannte Capillarität ergänzend — für die richtige Oelzufuhr bei der Verbrennung von wesentlichem Einflusse ist.

Die Bestimmung des Flammpunktes ist notwendig, weil sie Anhaltspunkte betreffs der Feuergefährlichkeit giebt; für die Beurteilung der Brennfähigkeit und Leuchtkraft ist derselbe nur von nebensächlicher Bedeutung. Anders liegt die Sache hinsichtlich der Bestimmung des Schwefelgehaltes; derselbe übt in soferne auf die Lichtstärke einen Einfluss aus, als schwefelhaltige Oele einen ziemlich starken Belag an der inneren Cylinderwandung verursachen und der Flamme einen rötlich gelben Schein geben.

Die Durchführung der Destillation bietet Aufklärungen verschiedener Art und steht direkt oder indirekt mit allen anderen Untersuchungsergebnissen in einem gewissen Zusammenhange. In ersterer Linie charakterisiert dieselbe die Zusammensetzung der Oele und giebt bei Berücksichtigung der Eigenart der einzelnen Typen in Ergänzung der Flammpunktsbestimmung Aufschluss über die Feuergefährlichkeit derselben. Der Zusammenhang mit dem spec. Gew. und der Viskosität, sowie auch mit dem Gehalte an Schwefel tritt weniger durch äussere Erscheinungen hervor, hat vielmehr seinen Grund in der inneren Beschaffenheit der Einzelbestandteile der Oele. Von grosser Bedeutung sind die Ergebnisse der Destillation für die Beurteilung der Leuchtkraft im besonderen und der Brennfähigkeit im allgemeinen. Der Gehalt an sogenannten Kernölen, welche

zwischen 150 und 300° C sieden, sowie das wechselnde Verhältnis zwischen leichteren Essenzen und schwereren Destillaten geben direkte Anhaltspunkte für die Qualität der Brennöle. Im grossen und ganzen kann angenommen werden, dass diejenigen Oele die günstigsten Erscheinungen beim Brennen — sowohl hinsichtlich Lichtstärke als Verbrauch — geben, welche die meisten Kernöle (von 150—300° C siedend) enthalten; ein zu hoher Gehalt an leichter oder schwerer siedenden Bestandteilen ist immer von Uebel und beeinträchtigt die Verwendbarkeit entweder in sicherheitlicher oder lichtgebender Hinsicht. Bestimmte Grundsätze und Regeln hiefür aufzustellen, erscheint nicht durchführbar, denn bei der Eigenartigkeit der einzelnen Oele in ihren äusseren und inneren Eigenschaften besonders hinsichtlich der Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen und -Glieder muss auf soviel Nebenumstände Rücksicht genommen werden, dass übereinstimmende Grundbedingungen, auf welchen etwaige Schlussfolgerungen aufgebaut werden könnten, nicht vorliegen. Die Menge des Cokes-Rückstandes steht in einem gewissen Zusammenhange mit den schweren Destillaten, für die praktische Beurteilung ist dieselbe aber von untergeordneter Bedeutung.

Uebergehend auf die Brennversuche selbst möchte ich zuerst auf die Vorgänge kurz eingehen, welche bei und während der Verbrennung stattfinden. Ausgehend von der Annahme, dass die Dochtbeschaffenheit in allen Fällen ganz gleichartig ist, wird der Brennprozess — wie schon bei der Viskosität angedeutet — dann am besten vor sich gehen, wenn durch den Docht das Oel immer in entsprechenden Mengen zugeführt wird und die Temperatur stets auf der notwendigen Höhe erhalten bleibt. Infolge eines rein mechanischen

Vorganges werden die Oelpartikelchen in die Wirkungssphäre des Dochtkörpers gezogen, diffundieren durch die Zellwände hindurch und werden infolge der Capillarität der Dochtkanäle in denselben je nach der Dichte bis zu einer bestimmten Höhe gehoben. Bei Eintritt des Gleichgewichtszustandes ist dann der Docht entsprechend mit Oel getränkt. Durch den beim Anzünden hervorgerufenen Verbrennungsprozess wird dieser Gleichgewichtszustand gestört, die zuerst in die Verbrennung eingezogenen Moleküle verschwinden und es tritt nicht nur an dem oberen Ende, sondern infolge der stetig steigenden Temperatur in der ganzen Ausdehnung des Dochtes eine Verdünnung des Oeles ein, welche zum Ausgleiche des gestörten Gleichgewichtes ein Nachdringen der Oelmasse bedingt und infolge weiterer Wechselwirkung eine fortwährende Molekularbewegung hervorruft, welche je nach der physikalischen Beschaffenheit und chemischen Constitution im Zusammenhange mit der Art der Oelzufuhr eine Steigerung oder Minderung des Verbrennungsprozesses direkt und der Leuchtkraft indirekt verursacht. Je nachdem das Oel mehr oder weniger leichter siedende Bestandteile enthält, wird der eben beschriebene Vorgang bei der Verbrennung in grösserer oder geringerer Gleichmässigkeit durchgeführt und der lichtgebende Moment bald mehr bald weniger dadurch beeinflusst. In ähnlicher Weise wie bei der Lichtstärke macht sich der Gehalt an solchen leichteren oder auch schwereren Substanzen bei der Festsetzung des stündlichen Verbrauches geltend, doch muss hier wie dort der Verschiedenartigkeit der chemischen Constitution der einzelnen Erdölprodukte Rechnung getragen werden und lassen sich infolge dessen auch hiefür keine in allen Fällen giltigen Normen aufstellen.

Es würde den Rahmen dieser Erörterungen überschreiten, wollte ich alle weiteren Momente berücksichtigen, welche im stande sind, auf die Brenn- und Leuchtfähigkeit dieser Erdöldestillate fördernd oder störend einzuwirken. Ich muss mich damit begnügen, in Ergänzung des bereits Gesagten zu constatieren, dass hauptsächlfch die chemische Zusammensetzung d. i. das Verhältnis des Wasserstoffes zum Kohlenstoff, es ist, welche in Gemeinschaft mit der für die Verbrennung vorhandenen Luftmenge den Leucht- und Brennwert eines Oeles bestimmt. Die durch den Verbrennungsprozess eingeleitete chemische Wirksamkeit beeinflusst den Temperaturgrad der Flamme und dieser das Lichtausstrahlungsvermögen des bei der Verbrennung ausgeschiedenen Kohlenstoffes. Je nachdem durch den jeweiligen Gehalt an Beimengungen leichter oder schwererer Art mehr oder weniger Oel in das Bereich der Verbrennung geführt und die Verdampfung bez. Vergasung gesteigert oder vermindert wird, fällt oder steigt auch die Temperatur an der Dochtbasis und es tritt unter Veränderung der Verbrennungszone schwächere oder stärkere Kohlenabscheidung ein. Ich habe versucht durch die in der Tabelle unter der Rubrik „Krustenbildung“ angegebenen Zahlen ein Bild von der Ausdehnung dieser Kohlenabscheidung zu geben.

Nach diesen Erläuterungen allgemeinerer Natur bleibt mir noch übrig die Eigenarten und Verschiedenheiten, welche zwischen den einzelnen Petroleumsorten bestehen, hervorzuheben. Als das beste Brennöl zeigt sich das unter Nr. 1 qualifizierte Petroleum pennsylvanischen Ursprunges. Dasselbe besteht fast nur aus zwischen 150 und 300° C siedenden Kernölen und giebt dementsprechend auch hinsichtlich Leuchtkraft und Brennwert die günstigsten und gleichmässigsten

Resultate; doch zeigt sich auch hier schon — wenn auch in geringerem Masse — das nach mehr als 3 stündigem Brennen sich ein stetiges Nachlassen der Lichtstärke im Zusammenhange mit geringerem Verbrauche beobachten lässt.

In zweiter Linie kommen die Oele Nr. 3 und Nr. 4 in betracht; es sind dies bestgereinigte Destillate aus amerikanischen Rohölen, bei welchen der Gehalt an mehr lichtgebenden, den Flammpunkt aber erniedrigenden, bis 150° C siedenden Bestandteilen durch Beigabe annähernd gleicher Mengen über 300° C siedender — die Leuchtkraft nur im Verhältnisse der Lichtstärke der Kernöle beeinträchtigender, die Feuersicherheit aber hebender Substanzen — auszugleichen, versucht ist. Dieselben entsprechen in dieser Weise allen Anforderungen, welche an ein gutes Brennöl gestellt werden. Dass trotz des höheren Gehaltes an leicheren Essenzen der Flammpunkt hier höher liegt als bei Nr. 1 hat seinen Grund nicht so sehr in der grösseren Menge der schwereren Bestandteile, als vielmehr darin, dass die chemische Constitution im allgemeinen und die Verteilung der Kohlenwasserstoffe im besonderen hier eine andere ist wie dort.

Die Oele von Nr. 2 wie auch besonders von Nr. 5 sind durchwegs von geringerer Qualität, entsprechen aber den z. Z. handelsüblichen Petroleumsorten; Oele, wie das von Nr. 1 werden heute gar nicht mehr auf den Markt gebracht, da die Quellen, aus welchen dieselben stammten, seit Jahren vollständig erschöpft sind und durch Tieferbohrungen entweder nur geringe Ausbeuten oder Produkte von viel minderwertigerer Qualität gewonnen wurden; Oele aber wie Nr. 3 und 4 erfordern infolge einer viel intensieveren Reinigung mehr Zeit und Arbeit und stehen deshalb für den gewöhnlichen Gebrauch im Preise zu hoch.

Verhältnismässig günstige Eigenschaften zeigt das aus russischem Erdöle gewonnene Kerosin A; dasselbe zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es nur sehr wenig über 300° C siedende Bestandteile enthält. Infolgedessen und unter Mitwirkung der in ziemlicher Ausdehnung vorhandenen bis 150° C siedenden Substanzen, welche aber schon grössere Mengen schwererer Kohlenwasserstoffe enthalten und deshalb den Flammpunkt nur verhältnismässig wenig herunterdrücken, ist die Leuchtkraft dieses Oeles zwar anfänglich nicht so intensiv wie bei den besseren amerikanischen Oelen doch immer noch verhältnismässig hoch; es hat gegenüber denselben besonders den Vorteil, dass es auch nach längerer Brenndauer viel weniger in der Lichtstärke nachlässt, trotzdem aber keinen höheren Verbrauch zeigt und die Krustenbildung bedeutend geringer ist.

Nicht so günstige aber noch entsprechende Eigenschaften zeigt das unter Nr. 7 qualifizierte Kerosin B; bei weniger leichten Oelen ist der Gehalt an über 300° C siedenden Bestandteilen grösser als bei Kerosin A und die Menge der Kernöle dementsprechend etwas niedriger, weshalb die Lichtstärke im allgemeinen zwar tiefere Zahlen giebt, im besonderen aber sich ähnlich verhält wie bei Nr. 6. Infolge des Umstandes, dass die russischen Rohölen entstammenden Destillate, wie schon vorher erwähnt, in den leichter siedenden Bestandteilen schon verhältnismässig schwerere Kohlenwasserstoffe enthalten, bedürfen dieselben zur Einleitung und Durchführung des Verbrennungsprozesses einer bedeutend stärkeren Luftzufuhr als die amerikanischen. Da es nun erfahrungsgemäss für die Brennversuche mit amerikanischem Petroleum gleichgiltig ist, ob dasselbe in Lampen mit stärkerer oder schwächerer Luftzuführung verbrannt wird, bei den russischen Kerosinen

dies aber nicht der Fall ist, nahm ich bei der Auswahl der Versuchslampen auf diesen Umstand Rücksicht; wäre das nicht geschehen, so hätte das russische Oel mit dem amerikanischen gar nicht richtig in Vergleich gezogen werden können, weil die Verbrennung in nicht entsprechenden Lampen eine unvollständige gewesen wäre und sich Russ in grösserer Menge würde abgeschieden haben.

Die beiden Sorten „Galizisches Brennöl" zeigen im allgemeinen besonders aber hinsichtlich Brennfähigkeit und Leuchtkraft ähnliche Eigenschaften wie die russischen Oele; die Verschiedenheiten, welche bei dem Vergleiche derselben hervortreten, sind lediglich darin begründet, dass die ersteren von Natur aus wieder mehr leichtere Kohlenwasserstoffe — welche aber doch noch solcher Art sind, dass sie erhöhte Luftzufuhr beanspruchen — enthalten, als die letzeren.

Wenn auch das rumänische Petroleum aussergewöhnlich viel bis 150° C siedende Bestandteile enthält, so zeigt dasselbe doch sowohl seiner chemischen Constitution nach als auch hinsichtlich seiner Brennfähigkeit mehr Uebereinstimmung mit den galizischen bez. russischen als mit den amerikanischen Leuchtölen,

Was endlich die aus deutschen Rohöhlen hergestellten Brennöle anbelangt, so ist es nur das unter Nr. 11 begutachtete Pechelbronner-Destillat, welches einigermassen brauchbar erscheint und einen Vergleich mit den weniger guten Oelen anderen Ursprunges aushält; da dasselbe aber nur in verhältnismässig geringen Mengen ausgebeutet wird, kann es für den Verschleiss im grossen nicht in betracht kommen. Die anderen Brennöle deutscher Provenienz zeigen durchwegs ungünstigere Eigenschaften als alle vorgenannten Petroleumsorten; sie erfüllen eben weder in ihren

physikalischen Eigenschaften noch ihrer chemischen Beschaffenheit nach in ausreichender Weise die Bedingungen, welche an ein den praktischen Anforderungen genügendes Leuchtöl gestellt werden müssen. Ihrem ganzen Typus nach erscheinen dieselben eben mehr für Schmier- als für Leuchtzwecke geeignet. Sollte einmal etwa nach Erbohrung ergiebigerer Quellen die Frage akut werden, ob es nicht doch möglich wäre, ein konkurrenzfähiges deutsches Brennöl herzustellen, müsste jedenfalls die Reinigung der Destillate, besonders hinsichtlich der zu schweren, die Leuchtkraft beeinträchtigenden Kohlenwasserstoffe in sehr intensiver und ausgiebiger Weise durchgeführt und je nach den Umständen eine den Eigentümlichkeiten des Oeles in jeder Hinsicht rechnungtragende Lampe construiert werden.

Fasse ich das Vorgesagte, soweit es auf die praktischen Erprobungen bezug hat, noch einmal kurz zusammen, so komme ich zu dem Schlusse, dass das immer noch den Weltmarkt beherrschende amerikanische Petroleum gegen früher in seiner Qualität bedeutend nachgelassen hat und z. Z. nur mehr in den teuereren Sorten den Ansprüchen genügt, welche ein gutes Brennöl erfüllen soll.

Günstiger liegt die Sache bei den Leuchtölen russischen, galizischen und auch rumänischen Ursprunges, vorausgesetzt, dass deren Eigenarten in entsprechender Weise berücksichtigt werden. Alle diese Oele haben bei annähernd gleichem Verbrauche im Durchschnitte höhere Lichtwerte als die handelsüblicheren amerikanischen und sind dabei — selbst in den besseren Qualitäten — billiger als diese.

Nachdem es in absehbarer Zeit leider ausgeschlossen sein dürfte, Destillate unserer deutshen Erdöle in grösserer Ausdehnung für Leuchtzwecke nutzbar

zu machen, erschien es schon von finanziellem Standpunkte aus wünschenswert, dass den Brennölen ein grösseres Absatzgebiet bei uns erschlossen würde, welche, wie besonders die russischen, zum mindesten mit ebensoviel Berechtigung den Anspruch auf brauchbare Leuchtöle erheben können, wie die amerikanischen.

Lebenslauf.

Ich — Josef Ludwig Eger — wurde zu Würzburg am 30. Oktober 1857 als Sohn des Schaumweinfabrikanten Johann Baptist Eger und dessen Ehefrau Babette geb. Mohr geboren und in der katholischen Konfession erzogen.

Nach 5jährigem Besuche der Volksschule trat ich im Jahre 1868 an die k. Lateinschule über und erhielt im Jahre 1877 das Absolutorialzeugnis des k. Realgymnasiums meiner Vaterstadt. Mit Beginn des Wintersemesters 1877 78 immatrikulierte ich mich für die allgemeine Abteilung der k. technischen Hochschule In München und hörte daselbst die Vorlesungen folgender Herren Professoren bezw. Dozenten:

v. Bezold, Erlenmeyer, v. Kluckhohn, Haushofer, Bauschinger, Trautmann, O.' Brien und Meloier.

Von Wintersemester 1878 79 an bis Ende des Sommersemesters 1880 war ich sodann bei der k. b. Julius-Maximilians-Universität Würzburg inskribiert und besuchte die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Professoren:

Wislicenus, Kohlrausch, v. Wagner, Sandberger, v. Sachs.

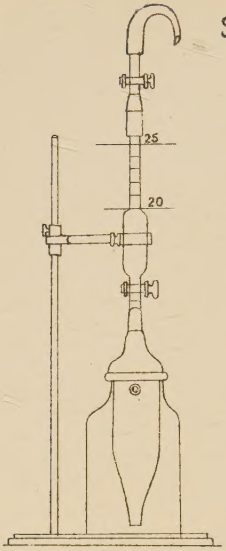
Daran anschliessend besuchte ich noch 1 Jahr lang die k. b. Ludwig-Maximilians-Universität in München, hörte die Vorlesungen von Herrn Professor v. Siebold und praktizierte im chemischen Laboratorium des Herrn Professor v. Baeyer.

Allen diesen meinen sehr verehrten Lehrern möchte ich an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank zum Ausdruck bringen.

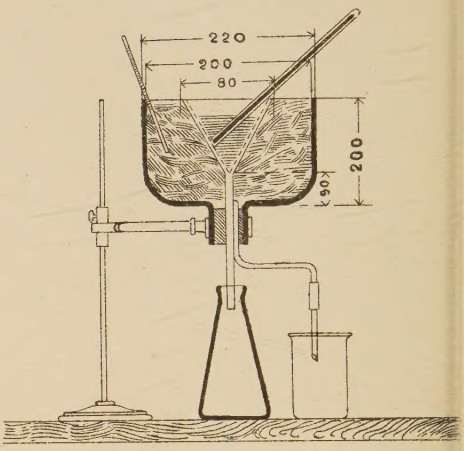
Des Weiteren arbeitete ich dann mehrere Jahre in dem Professor Wittstein'schen Privatlaboratorium und besuchte, besonders um die Literatur aus der Technologie kennen zu lernen, die k. Staatsbibliothek in München.

Nachdem ich noch 1 Semester als Hörer bei der k. technischen Hochschule in München eingeschrieben war und mich speziell mit der Untersuchung von Kohlen befasst hatte, trat ich im Jahre 1891 in den Dienst der k. b. Staatseisenbahnen, wo ich mich jetzt noch befinde und hauptsächlich mit der chemisch-technologischen Prüfung der verschiedenen Betriebsmaterialien beschäftigt bin.

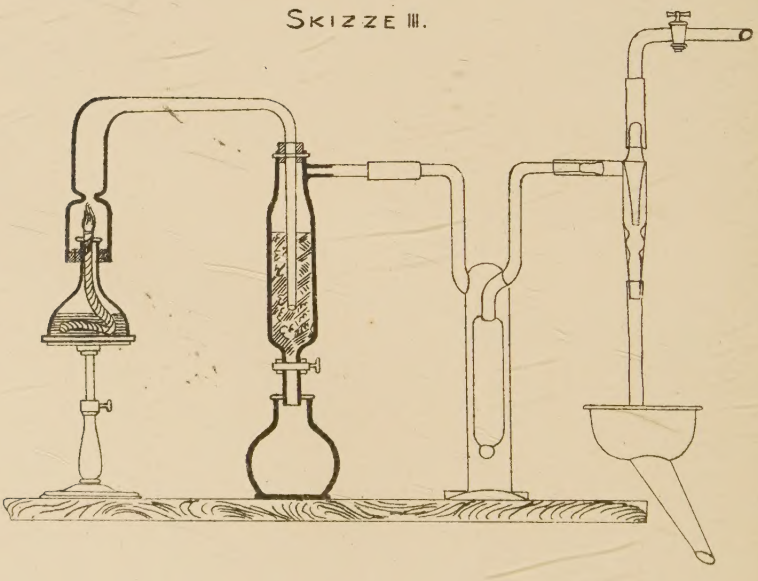
Skizze I.



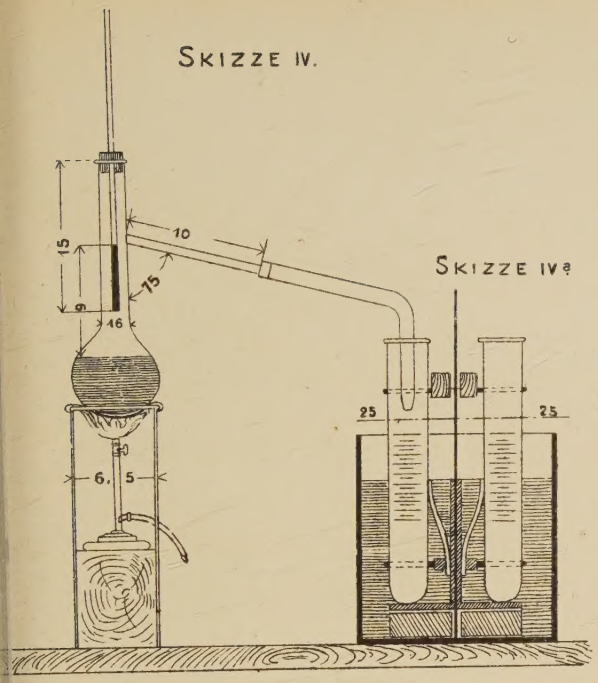
Skizze II.



Skizze III.

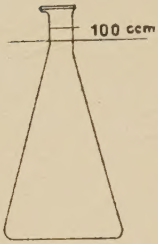
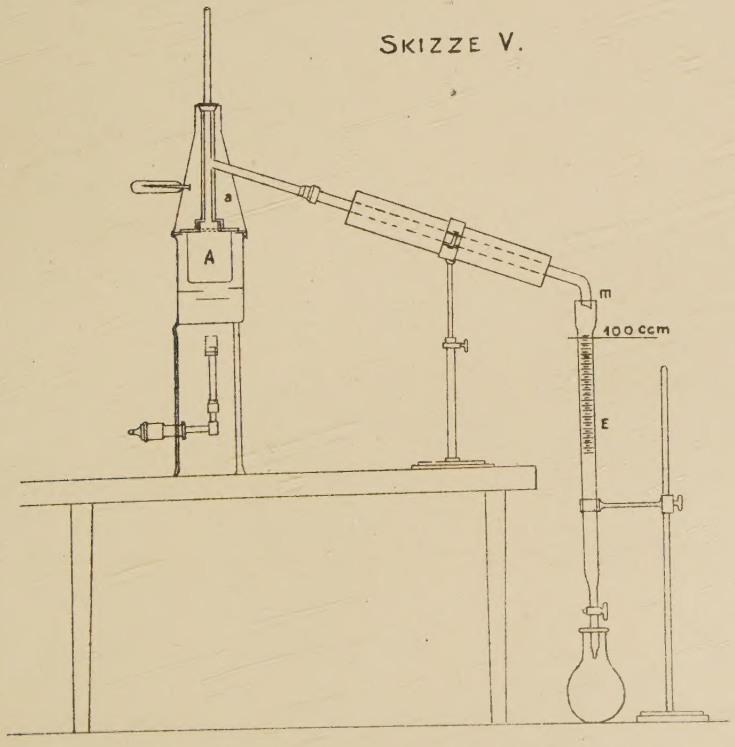


Skizze IV.



Skizze IVa

Skizze Va



Skizze V.